

Photodimere
2-Aryl-thionaphthen-1.1-dioxide

von
Michael Miketta
aus
Waltershausen/Thür.

1969 № 2 27

Photodimere 2-Aryl-thionaphthen-1.1-dioxide

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Michael Miketta

aus

Waltershausen/Thür.

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung : 4. Juni 1969.

Dekan : Universitätsprofessor Dr. H. W e g e n e r

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. D a n n

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. H e s s e

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1966 bis
Dezember 1968 im Institut für Angewandte Chemie der Univer-
sität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. D a n n,
danke ich sehr herzlich für die vielen wertvollen Anregungen und
sein stets förderndes Interesse am Fortgang der Arbeit.

INHALTSÜBERSICHT

	Seite
Zusammenfassung	1
<u>Theoretischer Teil</u>	
I. <u>Einführung und Problemstellung</u>	2
II. <u>Darstellung der Substanzen</u>	3
ω -Halogen-acetophenone	4
Aryl-arylacyl-sulfide	4
2-Aryl-thionaphthene	7
2-Aryl-thionaphthen-1, 1-dioxide	7
2, 3-Dihydro-2-aryl-thionaphthen-1, 1-dioxide	7
Photodimere	7
III. <u>Löslichkeitsuntersuchungen</u>	9
IV. <u>Molekulargewichtsbestimmungen</u>	13
V. <u>Strukturvorschläge für die Dimeren</u>	16
VI. <u>Trennung der Stereoisomeren</u>	20
VII. <u>Diskussion der Spektren: UV, IR, NMR, MS</u>	23
VIII. <u>Chemische Abbauversuche</u>	57
IX. <u>Kinetik der Dimerisation</u>	59
X. <u>Vorschlag möglicher Reaktionsmechanismen</u>	62

Experimenteller Teil

A.	<u>Beschreibung der Geräte und Materialien</u>	65
B.	<u>Darstellung der Substanzen:</u>	
1.	<u>Ω-Halogen-acetophenone</u>	71
	Ω-Brom-4-methoxy-acetophenon	71
	4-Fluor-Ω-chlor-acetophenon	71
2.	<u>Aryl-arylacyl-sulfide</u>	72
	Phenyl-phenacyl-sulfid (1a)	72
	Phenyl-(4-fluor-phenacyl)-sulfid (2a)	72
	Phenyl-(4-methoxy-phenacyl)-sulfid (3a)	73
	Phenyl-(3-brom-phenacyl)-sulfid (4a)	74
	(3-Methyl-phenyl)-(4'-fluor-phenacyl)-sulfid (5a)	74
3.	<u>2-Aryl-thionaphthene</u>	75
	2-Phenyl-thionaphthen (1b)	75
	2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen (2b)	75
	2-(4'-Methoxy-phenyl)-thionaphthen (3b)	77
	2-(3'-Brom-phenyl)-thionaphthen (4b)	78
	6-Methyl-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen (5b)	79
	2-(4'-Hydroxy-phenyl)-thionaphthen (6b)	80
	2-(4'-Benzyloxy-phenyl)-thionaphthen (7b)	80
	2-(4'-Benzoyloxy-phenyl)-thionaphthen (8b)	81
	2-(4'-Acetoxy-phenyl)-thionaphthen (9b)	82
	2-(4'-Brommethyl-phenyl)-thionaphthen	82
	2-(4'-Formyl-phenyl)-thionaphthen	83
4.	<u>2-Aryl-thionaphthen-1,1-dioxide</u>	84
	2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxid (1c)	84
	2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (2c)	84
	2-(4'-Methoxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (3c)	85
	2-(3'-Brom-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (4c)	86
	6-Methyl-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (5c)	86
	2-(4'-Hydroxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (6c)	87
	2-(4'-Benzyloxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (7c)	87
	2-(4'-Benzoyloxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (8c)	88
	2-(4'-Acetoxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (9c)	89
	6-Methyl-2-(4'-methyl-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (10c)..	89
	2-(3',4'-Dimethyl-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (11c)	90
	2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (12c)	90
	5-Brom-2-(4'-brom-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (13c)	91
	6-Fluor-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (14c)	92
	2-(4'-Carboxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (15c)	92

5.	<u>2, 3-Dihydro-2-aryl-thionaphthen-1, 1-dioxide</u>	93
	2, 3-Dihydro-2-phenyl-thionaphthen-1, 1-dioxid (19)	93
	2, 3-Dihydro-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid (20) ..	93
6.	<u>Photodimerisationsversuche</u>	94
	photodimere 2-Phenyl-thionaphthen-1, 1-dioxide (1d)	94
	photodimere 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxide (2d)	95
	photodimere 2-(4'-Methoxy-phenyl)-thionaphthen- 1, 1-dioxide (3d)	96
	photodimere 2-(3'-Brom-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxide (4d)	97
	photodimere 6-Methyl-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen- 1, 1-dioxide (5d)	97
	photodimere 2-(4'-Benzyloxy-phenyl)-thionaphthen-1, 1- dioxide (7d)	98
	photodimere 6-Methyl-2-(4'-methyl-phenyl)-thionaphthen- 1, 1-dioxide (10d)	98
	photodimere 2-(3', 4'-Dimethyl-phenyl)-thionaphthen- 1, 1-dioxide (11d)	99
	photodimere 2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen- 1, 1-dioxide (12d)	100
	photodimere 5-Brom-2-(4'-brom-phenyl)-thionaphthen- 1, 1-dioxide (13d)	100
	photodimere 6-Fluor-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen- 1, 1-dioxide (14d)	101
	photodimere 2-(4'-Carboxy-phenyl)-thionaphthen- 1, 1-dioxide (15d)	102
	photodimere 2-(4'-Methoxycarbonyl-phenyl)-thionaphthen- 1, 1-dioxide (16d)	102
	photodimere 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen- 1, 1-dioxide (17d)	103
	photodimere 2-(4'-Acetamino-phenyl)-thionaphthen- 1, 1-dioxide (18d)	103
	mit 2-(4'-Benzoyloxy-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid (7c)	104
	mit 2-(4'-Acetoxy-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid (8c)	104
	mit 6-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid	104

C. Versuche mit den Photodimeren:

1.	<u>Molekulargewichtsbestimmungen</u>	105
	Campher methode n. K. R a s t	105
	Mechrolab-Dampfdruckosmometer	105
	Kryoskopie	105
	UV-Absorption	106
	Massenspektrum	107

2.	<u>Isomerentrennung</u>	107
	Chromatographie mit 1d und 2d	107
	Trennung der Hauptisomeren 2d-A und 2d-B	110
	Nebenisomere 2d-C und 2d-D nebst Isolierung von 2d-C ...	111
3.	<u>Chemische Abbauversuche</u>	115
	Hydrierversuche mit Kuhn-Katalysator in Dimethylformamid	115
	Hydrierversuche mit PtO_2 in Aethanol und in Eisessig	117
	Abbauversuch mit Di-butyl-phthalat	118
	Abbauversuche mit Kaliumpermanganat in Aceton und in NaOH	119
	Abbauversuch mit Zinkstaub in Eisessig-Salzsäure	120
	Entschwefelungsversuche mit Raney-Nickel in Aceton-Aethanol, Phenol-NaOH, Aethanol-NaOH, Aceton-Dioxan-NaOH	122
	Austauschversuch von Fluorid gegen Hydroxyl bei 2d	125
4.	<u>Untersuchung des Photogleichgewichts und thermische Rückspaltung</u>	126
	Literaturverzeichnis	131
	Lebenslauf	

Zusammenfassung

2-Phenyl-thionaphthen-1, 1-dioxid und verschiedene Derivate wurden in Lösung bestrahlt. Durch Molekulargewichtsbestimmung wurde nachgewiesen, daß es sich bei den jeweils entstandenen Bestrahlungsprodukten um Dimere handelte. Die Geschwindigkeitskonstante der Photodimerisation und die Reaktionsordnung wurden am 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid ermittelt. Dessen Photodimere eigneten sich wegen ihrer besseren Löslichkeit gegenüber den anderen dargestellten dimeren 2-Aryl-thionaphthen-1, 1-dioxiden für die Kernresonanzmessung. Durch Bestrahlung von 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxid in verschiedenen Lösungsmitteln konnten dünn-schichtchromatographisch vier Stereoisomere aufgefunden werden, von denen drei zu isolieren waren.

Die Kernresonanzspektren zeigten, daß es sich bei den Photodimeren um Derivate des Cyclobutans handelte. Hinweise auf die Stereochemie der beiden hauptsächlich anfallenden Isomeren erhielt man kernresonanzspektroskopisch durch Analyse der ^{13}C -H-Kopplung mit Hilfe des sog. "COMPUTER OF AVERAGE TRANSIENTS" - Verfahrens.

Chemische Abbauprobversuche, insbesondere die Entschwefelung mit Raney-Nickel, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis.

THEORETISCHER TEIL

I. Einführung und Problemstellung

Thionaphthen-1,1-dioxid bildet sowohl im kristallinen Zustand als auch in benzolischer Lösung bei tagelanger Bestrahlung mit Sonnenlicht ein schwerlösliches Produkt ^{1, 2, 3, 4, 5)}, welches auf Grund seines Molekulargewichts ⁴⁾ und seiner Analyse als ein Photodimeres angesehen wurde.

Gleiches Verhalten zeigten auch 3-Brom-thionaphthen-1,1-dioxid und 3,4-Dimethyl-thionaphthen-1,1-dioxid ⁴⁾. Die Autoren nahmen für diese Dimerisationsprodukte eine Cyclobutan-Grundstruktur an.

G. V o l z ⁶⁾ beobachtete, daß festes, gelbstichiges 2-(4'-Chlor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid beim Aufbewahren am Tageslicht nach einiger Zeit oberflächlich mit einer farblosen Schicht bedeckt war, die sehr schwer löslich war, wobei die Lösung nur noch schwach fluoreszierte. Der Schmelzpunkt dieses farblosen Produktes lag sehr hoch, und nach dem Erhitzen über den Schmelzpunkt wurden wieder stark fluoreszierende benzolische Lösungen erhalten.

P. N i c k e l ⁷⁾ untersuchte am 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxid und einigen in der Position 4' durch Halogen substituierten Derivaten die Geschwindigkeit der Dimerisation an der Abnahme der Fluoreszenz beim Bestrahlen in verschiedenen Lösungsmitteln. Nach einer Zugabe von Phenanthrenchinon oder Tetrachlor-o-benzochinon zu Lösungen von 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxid wurde bei der Bestrahlung kein Addukt mit einem o-Chinon erhalten, wie es vom Stilben her bekannt war; deshalb wurde von P. N i c k e l ⁷⁾ angenommen, daß die Photodimerisation von 2-Aryl-thionaphthen-1,1-dioxiden sehr rasch erfolgen mußte. Eine beobachtbare thermische oder photolytische Spaltung der als Dimere mit Cyclo-

butanstruktur angesehenen Verbindungen äußerte sich durch wieder auftretende, starke Fluoreszenz ⁷⁾.

Aufbauend auf diesen Tatsachen bestand die Problemstellung der vorliegenden Dissertationsarbeit in folgenden Gesichtspunkten:

- 1.) Es mußte ein Derivat des 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxids gefunden werden, welches beim Bestrahlen einerseits ebenso wie der Grundkörper reagierte und dessen Bestrahlungsprodukt sich andererseits für die Kernresonanzmessung besser löste.
- 2.) Es mußte durch Molekulargewichtsbestimmung festgestellt werden, ob es sich bei den Bestrahlungsprodukten tatsächlich um Dimere handelte.
- 3.) Die Struktur der entstandenen Bestrahlungsprodukte sollte sowohl mit spektroskopischen als auch mit präparativ chemischen Methoden ermittelt werden.
- 4.) Die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeit der Lichtreaktion sollte untersucht werden.

II. Darstellung der Substanzen (Schema 1)

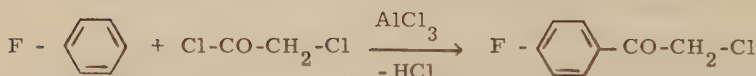
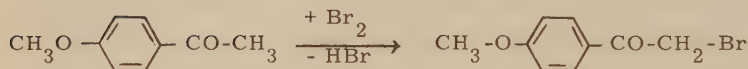
Die monomeren Substanzen waren durch die früheren Arbeiten im Institut größtenteils bekannt; die Herstellung neuer monomerer Substanzen erfolgte nach bereits bekannten Methoden ^{8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15)}. Durch Umsetzung von substituierten Thiophenolen mit substituierten ω -Halogenacetophenonen wurden die Aryl-arylacyl-sulfide dargestellt. Diese wurden in Chlorbenzollösung ¹³⁾ mit wasserfreiem Aluminiumchlorid ringgeschlossen, wobei unter gleichzeitiger Wanderung des Arylrestes 2-Arylthionaphthene entstanden ^{8, 9, 10)}, welche mit H_2O_2 in Eisessig zu 2-Aryl-thionaphthen-1,1-dioxiden ^{11, 12, 13, 14, 15)} oxydiert wurden.

Darstellung der ω -Halogen-acetophenone: Von den benützten ω -Halogenacetophenonen mußte das ω -Brom-4-methoxy-acetophenon durch Bromierung von 4-Methoxy-acetophenon in wasserfreiem Äther nach dem für Acetophenon bekannten Verfahren ¹⁶⁾ hergestellt werden, und das 4-Fluor- ω -chlor-acetophenon durch Friedel-Crafts-Acylierung von Fluorbenzol mit Chloracetylchlorid ¹⁷⁾.

Darstellung der Aryl-arylacyl-sulfide: Die Verätherung gelang am besten in eiskalter, gesättigter methanolischer Lösung in Gegenwart eines 15 prozentigen Überschusses an Kaliumhydroxid. Bei den anfänglichen Versuchen wurde noch erwärmt, was häufig zu nicht kristallisierenden Reaktionsprodukten und geringeren Ausbeuten führte.

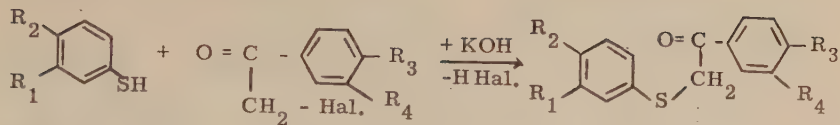
Schema 1 :

Substanzen

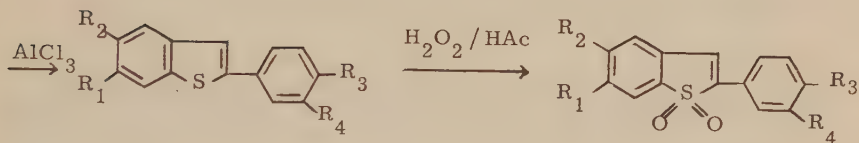


Fortsetzung Schema 1 siehe Seite -5-

Fortsetzung Schema 1
von Seite -4-

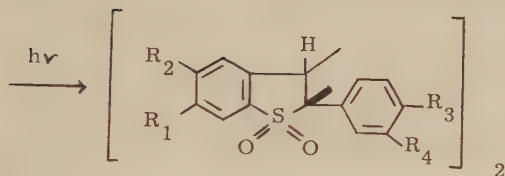


1 a - 5 a

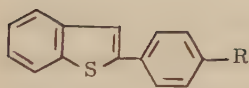


1 b - 5 b

1 c - 15 c



1 d - 5 d ; 7 d ; 10 d - 18 d ;



R = F (2b)

K-tert. Butylat
in DMSO

R = OH (6b)

R = -O-CH₂-Ø (7b)

R = -O-CO-Ø (8b)

R = -O-CO-CH₃ (9b)

Fortsetzung Seite -6-

		R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
1a	1b	H	H	H	H
2a	2b	H	H	F	H
3a	3b	H	H	-OCH ₃	H
4a	4b	H	H	H	Br
5a	5b	CH ₃ -	H	F	H
	6b	H	H	-OH	H
	7b	H	H	-O-CH ₂ -C ₆ H ₅	H
	8b	H	H	-O-CO-C ₆ H ₅	H
	9b	H	H	-O-CO-CH ₃	H
	10c	CH ₃ -	H	CH ₃ -	H
	11c	H	H	CH ₃ -	CH ₃ -
	12c	H	H	CH ₃ -	H-
	13c	H	Br	Br	H
	14c	F	H	F	H
	15c	H	H	-COOH	H
	16d	H	H	-CO-OCH ₃	H
	17d	H	H	-NH ₂	H
	18d	H	H	-NH-CO-CH ₃	H

Darstellung der 2-Aryl-thionaphthene: Von den im Schema 1 verzeichneten Ringschlüssen gab derjenige des Phenyl-(4'-methoxy-phenacyl)-sulfids (3a) mit Aluminiumchlorid in Chlorbenzol zu 2-(4'-Methoxy-phenyl)-thionaphthen (3b) ^{9, 18)} nur eine Ausbeute von 0,6 % der Theorie. Deshalb wurde der Umweg über das 2-(4'-Hydroxy-phenyl)-thionaphthen (6b) eingeschlagen, welches nach der von D. J. C r a m u. a. ¹⁹⁾ beschriebenen Methode des Halogenaustausches an Aromaten durch Kalium-tert. -Butylat in Dimethylsulfoxid in relativ guter Ausbeute erhältlich war ²⁰⁾.

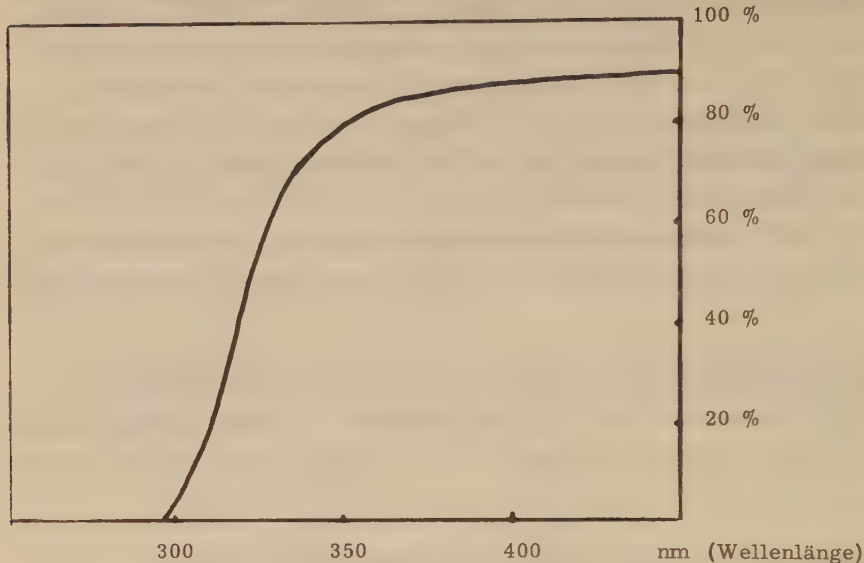
Darstellung der Sulfone: Die Oxydation der 2-Aryl-thionaphthene mit H_2O_2 in Eisessig zu den 2-Aryl-thionaphthen-1,1-dioxiden gelang nur beim 2-(4'-Hydroxy-phenyl)-thionaphthen (6b) nicht mit befriedigender Ausbeute.

Darstellung von 2,3-Dihydro-2-aryl-thionaphthen-1,1-dioxiden:

Zu Vergleichszwecken ließ sich 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (2c) ebenso wie früher ¹⁴⁾ das 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxid (1c) in Dimethylformamid unter Zusatz von K u h n - Katalysator bei Normaldruck zu 2,3-Dihydro-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (20) hydrieren.

Darstellung der Photodimeren: Zur Photodimerisation wurde bevorzugt in gesättigter benzolischer Lösung ohne Sensibilisator unter Begasung mit Stickstoff mit einer wassergekühlten Quecksilberdampflampe (Labor-tauchlampe S 81 der Quarzlampengesellschaft Hanau) etwa zwei Stunden lang bestrahlt. Da das verwendete Hg-Dampflicht durch Wasser und Geräteglas gefiltert wurde, konnte man annehmen, daß das anregende Licht nur Wellenlängen über 300 nm enthielt, in der Hauptsache solche über 350 nm (Abb. 1 ^{21, 22)}),

Abb. 1 : Transmissionskurve für Geräteglas $d = 2 \text{ mm}$ (Transmission)



Die entsprechenden Energiemengen für Licht dieser Wellenlängen betragen 81 Kcal/Mol für $\lambda = 350 \text{ nm}$ und 94 Kcal/Mol für $\lambda = 300 \text{ nm}$ nach der E i n s t e i n - Beziehung $E = h \cdot \nu$.

Im allgemeinen fielen die Photodimerisationsprodukte als sehr feinverteilte, feste, farblose, erst bei hoher Temperatur sich beim Schmelzen zersetzende Pulver an.

Bei den Dimerisationsversuchen mit

2-(4'-Acetoxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (9c),

2-(4'-Benzoyloxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (8c) und

6-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid wurden nicht definierbare, teilweise harzige, nicht näher untersuchte Produkte erhalten.

Die Elementaranalysen lieferten für einige Photodimere einen Kohlenstoffgehalt, der größere Abweichungen als die normalerweise zulässigen $\pm 0,3\%$ ²³⁾ aufwies, was vermutlich auf eine während der Verbrennung auftretende Verkohlung der Substanz zurückzuführen war.

III. Löslichkeitsuntersuchungen

Die Versuche, durch geeignete Substituenten die Löslichkeit der Photodimeren gegenüber der Löslichkeit des Bestrahlungsproduktes 1 d zu verbessern, sahen als Ziel das Erreichen einer 10 prozentigen Lösung für die Kernresonanzmessung vor.

Als geeignete Lösungsmittel wurden daher zu den Löslichkeitsversuchen in erster Linie solche herangezogen, die keine Wasserstoffatome im Molekül enthielten oder derzeit im Handel ²⁴⁾ in perdeuterierter Form erhältlich waren (Tab. 1).

Tab. 1: Perdeuteriert erhältliche Lösungsmittel.

1	Aceton	11	Dimethylsulfoxid
2	Acetonitril	12	Dioxan
3	Äthanol	13	Essigsäure
4	Äthylenglykol	14	Methanol
5	Ämeisensäure	15	Nitromethan
6	Benzol	16	Pyridin
7	Brombenzol	17	Schwefelkohlenstoff
8	Chloroform	18	Tetrachlorkohlenstoff
9	Cyclohexan	19	Trifluoressigsäure
10	Dimethylformamid		

Zusätzlich wurden dann noch andere Lösungsmittel (Tab. 2) ausprobiert, um eine Aussage über das unterschiedliche Lösungsverhalten der einzelnen Dimeren (Tab. 3) untereinander zu erhalten.

Tab. 2 : Zusätzliche Lösungsmittel.

20	Acetessigester
21	Acetonylaceton
22	Äther
23	Ameisensäuremethylester
24	Anisol
25	Butanol
26	Butyrolacton
27	Chlorbenzol
28	Diisopropyläther
29	Essigsäureäthylester
30	Essigsäureanhydrid
31	Formaldehyd
32	Glykolmonomethyläther
33	Hexachloräthan
34	Hexamethylphosphorsäuretriamid
35	Isopropanol
36	Ligroin
37	Methyläthylketon
38	Methylenchlorid
39	Morpholin
40	Petroläther
41	Phenol
42	Phthalsäurediäthylester
43	Phthalsäuredibutylester
44	Propionsäure
45	Tetrachloräthan

46	Tetrafluoräthylen
47	Tetrahydrofuran
48	Tetramethylensulfon
49	Trichloräthylen
50	Toluol

Tab. 3 : Löslichkeit der Photodimeren in den Lösungsmitteln der Tab. 1 und Tab. 2.

Photo-Dimere	praktisch unlöslich in	wenig löslich beim Erhitzen in	bis zu 5 % löslich beim Erhitzen in	über 5 % beim Erwärmen löslich in
1 d	1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 12, 13, 15, 16, 19, 20, 21, 23, 27, 29, 30, 31, 32, 38, 45, 47, 49;		10, 11, 26, 41, 42, 43, 48;	
2 d	9, 17, 18, 22, 33, 36, 46;	3, 34, 35;	4, 5, 7, 13, 14, 23, 25, 27, 29, 32, 37, 41, 48, 49;	1, 8, 16;
3 d		3, 14, 25, 35, 47;	1, 8;	
4 d	3, 4, 5, 13, 14, 17, 18, 29, 30, 32, 35, 47, 49;	1, 7, 8, 27, 37;	21, 48;	10, 11, 16;
5 d	3, 9, 17, 18, 22, 33, 34, 35, 36, 46;	4, 5, 7, 13, 14, 23, 25, 27, 29, 32, 37, 41, 48, 49;	1, 8;	16;
7 d	6, 17, 18, 47, 49;	1, 8;	16 27, 32;	

10 d	3, 6, 9, 14, 22, 35;		1, 12, 18, 34;	8, 10, 11, 47;
11 d	1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 14, 21, 25, 29, 32, 35, 37, 47, 50;	16, 24, 27;		
12 d	3, 4, 5, 6, 9, 17, 18, 22, 23, 28, 29, 35, 40;	1, 25, 32, 37, 47;	10, 13, 16, 20, 27, 34, 38, 39, 44, 49, 50;	8;
13 d	3, 9, 17, 18, 22, 33, 34, 35, 36, 46;	4, 5, 7, 13, 14, 23, 25, 27, 29, 32, 37, 41, 48, 49;	1, 6, 16;	
14 d	6, 9, 18, 22, 36;	3, 5, 14, 23, 35;	1, 4, 8, 10, 13, 16, 25, 27, 29, 32, 37, 49;	
15 d	1, 6, 29;	14, 34;	3, 4, 5, 8, 13, 16, 21, 27, 49;	
16 d	1, 13, 14, 22, 23, 29;	21, 27, 47;	8, 16;	
17 d	3, 5, 7, 13, 14, 19, 25, 27, 35;		1, 16, 34;	
18 d	1, 5, 8, 13, 14, 16, 23, 27, 29;			

Als Ergebnis konnte folgendes festgehalten werden:

- 1.) Am besten löslich waren die Photodimeren 2 d, 10 d und 12 d.
- 2.) Es bestand kein Zusammenhang zwischen der Löslichkeit des Monomeren und der zugehörigen Dimeren.

- 3.) Ein Versuch, als Standardmodell aus der Literatur die Löslichkeit von 4,4'-disubstituierten Biphenylderivaten heranzuziehen, war völlig fehlgeschlagen:



$$R_1 = R_2 \quad \text{oder}$$

$$R_1 = R_2 ; R_2 = H$$

- 4.) Variationen von Substituenten in den Stellungen 3' oder 3' und 4' oder 4' und 5 brachten keinen Erfolg; desgleichen eine Kombination von 4'-Fluor- mit 6-Methyl-Substitution (5d) oder 4',6-Difluor-Substitution (14d).
- 5.) Die starke Abhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit vom Zerteilungsgrad der Photodimeren ließ sich im Falle der dimeren 2-(4'-Fluorphenyl)-thionaphthen-1,1-dioxide (2d) zu einer Isomerentrennung ausnützen.

IV. Molekulargewichtsbestimmungen

Um zu beweisen, daß es sich bei den Bestrahlungsprodukten um Dimere handelte, wurden verschiedene Methoden der Molekulargewichtsbestimmung herangezogen.

Die Campher methode nach K. R a s t war undurchführbar, da sich die verwendeten Bestrahlungsprodukte 1d, 2d und 10d nicht vollständig in Campher lösten, ebenso wie es von W. D a v i e s und F. C. J a m e s ⁴⁾ bereits für drei dimere Thionaphthen-1,1-dioxide gefunden worden war.

Die Molekulargewichtsbestimmung mit dem MECHROLAB - Dampfdruckosmometer lieferte beim Bestrahlungsprodukt 2d für verschiedene Konzentrationen in Chloroform keine übereinstimmenden Werte. Da aber alle erhaltenen Werte zwischen dem einfachen und dem doppelten Molekulargewicht des monomeren Ausgangsprodukts 2d lagen, konnte als Ergebnis festgehalten werden, daß es sich beim Produkt 2d im Gegensatz zu den zahlreichen literaturbekannten photochemischen Cycloisomerisierungen ²⁵⁾ nicht um ein Umlagerungsprodukt von 2c handelte.

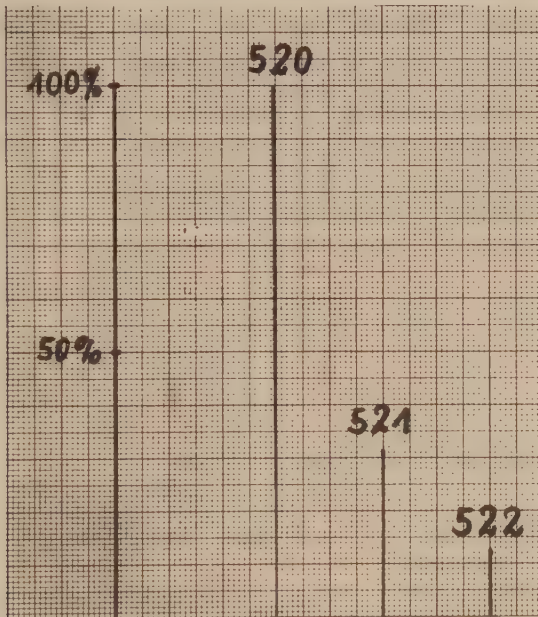
Die ersten brauchbaren Anhaltspunkte für das Vorliegen einer dimeren Struktur der Bestrahlungsprodukte wurden auf kryoskopischem Wege nach der von R.S. George und R.K. Rohwer ²⁶⁾ beschriebenen Methode in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel erhalten. Anstelle des automatischen Gerätes mit elektrischer Anzeige wurde von uns die BECK-MANN - Gefrierpunktsapparatur in der Ausführung, wie sie zur Gefrierpunktsbestimmung der Milch dient, verwendet. Für 2d und 10d wurden Molekulargewichte gefunden, die mit einer Abweichung von $\pm 10\%$ den doppelten Molekulargewichten der jeweiligen Ausgangsprodukte 2c und 10c entsprachen. Die Methode war für das Bestrahlungsprodukt 1d wegen dessen zu geringer Löslichkeit in kaltem Dimethylsulfoxid nicht durchführbar.

Da 2d ebenso wie 2,3-Dihydro-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (20) im UV-Spektrum im Bereich oberhalb 210 nm nur Phenylabsorption aufwies, wurde in deren Bereich bei der Wellenzahl $41\,200\text{ cm}^{-1}$ ein Vergleich der molaren Extinktionskoeffizienten durchgeführt und für 2d daraus ein Molekulargewicht von 517,9 bei einem theoretischen Wert von 520,6 für das doppelte Molekulargewicht von 2c errechnet.

Den endgültigen Beweis für das Vorliegen von Dimeren erbrachten die Molekülpeaks und deren ^{13}C - und ^{34}S -Isotopenpeaks der Massenspektren von 1d und 2d (Abb. 2).

Abb. 2 : Massenspektrum von 2 d

Molekülpeak (m/e 520); ^{13}C -Isotopenpeak (m/e 521);
 ^{34}S -Isotopenpeak (m/e 522).



Die Ursache der ^{13}C -Isotopenpeaks ist die im natürlichen Kohlenstoff vorkommenden etwa 1,1 % ^{13}C -Isotop. Für jedes Ion des Spektrums, einschließlich des Molekülions, tritt im Massenspektrum daher zusätzlich ein um eine Masseneinheit höherer Peak auf. Dessen Höhe entspricht prozentual bezogen auf den Ionenpeak der 1,1-fachen Anzahl der im Ion vorhandenen Kohlenstoffatome.

Da der Schwefel neben 95 % ^{32}S -Isotop noch 0,76 % ^{33}S -Isotop und 4,22 % ^{34}S -Isotop enthält, verursacht letzteres bei schwefelhaltigen Molekülen einem zum Molekül- oder schwefelhaltigen Fragment-Ion um zwei Masseneinheiten höheren ^{34}S -Isotopenpeak.

Beim Bestrahlungsprodukt 2d wurde der Molekülpeak im Massenspektrum bei m/e 520 gefunden. Bezogen auf diesem Molekülpeak, dem die relative Intensität 100 % zugeordnet wurde, erhielt man für den bei m/e 521 auftretenden ^{13}C -Isotopenpeak eine Intensität von 31,5 % und für den ^{34}S -Isotopenpeak bei m/e 522 eine Intensität von 13 %. Aus der Intensität des ^{13}C -Isotopenpeaks wurde für 2d eine Anzahl von 28,6 $\approx$ 29 C-Atomen im Molekül errechnet bei einem theoretischen Wert von C_{28} in der verdoppelten Summenformel des Monomeren 2c.

V. Strukturvorschläge für die Dimeren

Für die Struktur unserer Photodimeren standen vier verschiedene Möglichkeiten zur Auswahl:

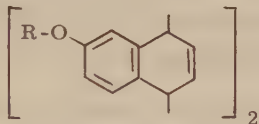
a) Ein C_4 -Cycloaddukt mit Cyclobutangrundstruktur; wie es in der Literatur ^{25, 27, 28)} am häufigsten für derartige Photodimerisationen gefunden wurde und speziell für das Bestrahlungsprodukt des 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxids (1d) von P. Nickel ⁷⁾ angenommen wurde.

b) Ein C_6 -Cycloaddukt vom Diels-Alder-Typ; bekannt ist dieser bei der unsensibilisierten Dimerisation des Cyclohexan-1,3-diens ²⁹⁾, wobei man durch Bestrahlung oberhalb von 330 nm ein Gemisch von:

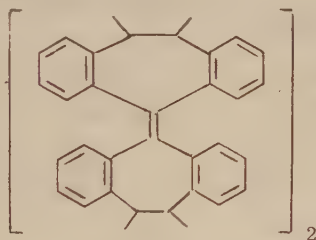
anti- C_4^- : syn- C_4^- : exo- C_6^- -Addukt im Verhältnis 44 : 23 : 33 erhielt.



c) Ein C₈-Cycloaddukt über den Benzo-[b]-Ring des Thionaphthen-Grundkörpers; analog der 1,4-1,4-Photodimerisation der β-Alkoxy-naphthaline, wie sie von J.S. Bradshaw u.a.³⁰⁾ gefunden wurde:



d) Eine Käfigverbindung (cage compound) wie etwa beim 2,3-6,7-2',3'-6',7'-Tetrabenzozheptafulvalen³¹⁾ mit zwei Dimerisationsstellen in einem Molekül:



Die Strukturvorschläge b) bis d) erschienen allerdings weniger wahrscheinlich.

Da 2,3-Dihydro-2-phenyl-thionaphthen-1,1-dioxid (19) und 2,3-Dihydro-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (20) nicht photodimerisierten, war es sofort möglich, das Reaktionszentrum am Ausgangsmolekül auf die $\triangle^{2,3}$ C=C-Doppelbindung zu lokalisieren. Damit wurde der mögliche Reaktionstyp c) sehr unwahrscheinlich.

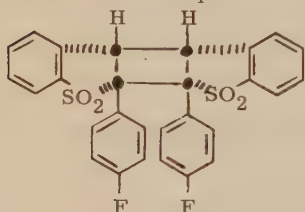
Eine weitere Einengung der Möglichkeiten ergab sich daraus, daß bei den katalytischen Hydrierungen von 1d und 2d kein Wasserstoff aufgenommen wurde. Nach den Strukturvorschlägen b), c) und d) hätten hydrierbare C=C-Doppelbindungen vorhanden sein müssen in Analogie zu den Literaturangaben^{32,33)}. Hinzu kam, daß die UV-Absorptionskurven, Abb. 3 und 4, von photodimeren 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-

1,1-dioxiden mit der des 2,3-Dihydro-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxids (20) gut übereinstimmten, so daß eine Molekulargewichtsberechnung von 2d darauf aufgebaut werden konnte.

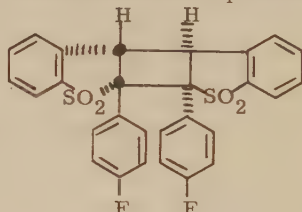
Damit war eine Beteiligung der Benzolringe bei der Dimerisation ausgeschlossen, und es blieb als wahrscheinlichste die Möglichkeit a) eines C_4 -Cycloadduktes mit Cyclobutanstruktur übrig.

Für eine solche Cyclobutanstruktur waren vier Stereoisomere denkbar nach dem Modell: (analog der Steroid-Bezeichnung)

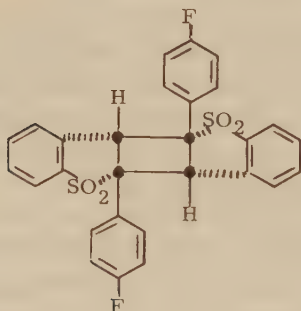
cis-Kopf-Kopf- C_4 -Cycloaddukt



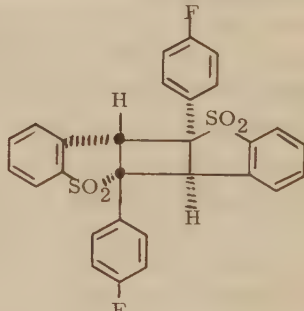
trans-Kopf-Kopf- C_4 -Cycloaddukt



cis-Kopf-Schwanz- C_4 -Cycloaddukt



trans-Kopf-Schwanz- C_4 -Cycloaddukt



Deshalb wurde viel Mühe darauf verwendet, die ursprünglichen Bestrahlungsprodukte chromatographisch aufzutrennen.

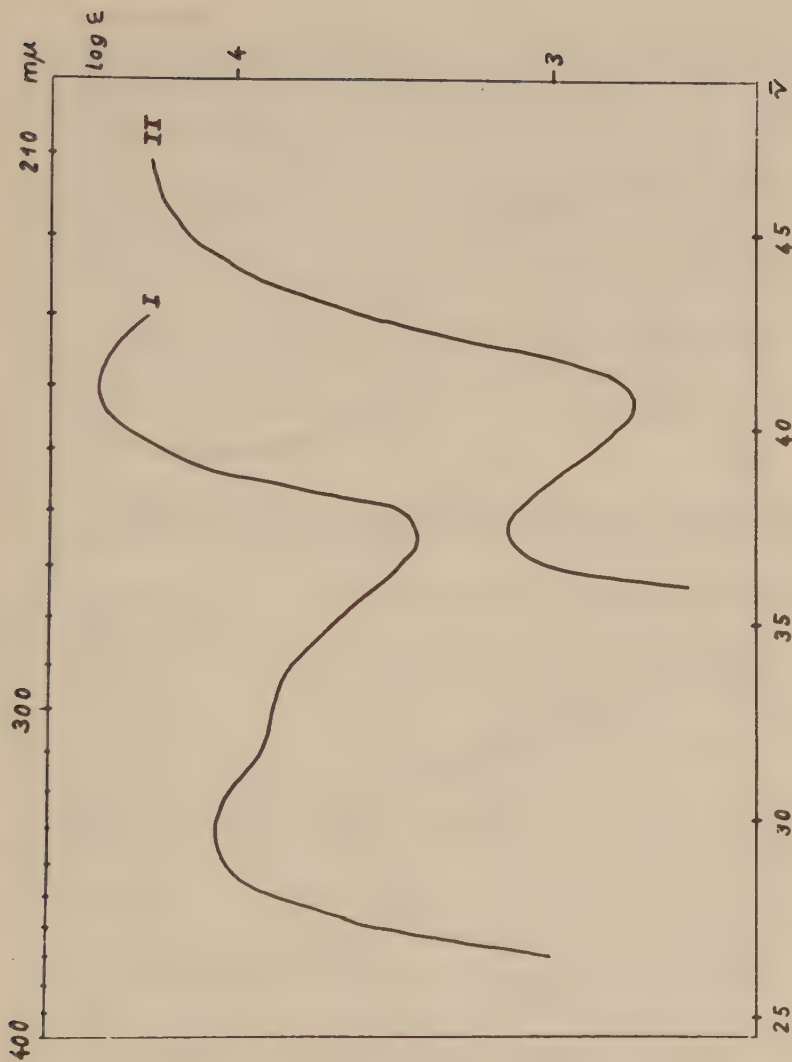


Abb. 3 :

UV - Absorptionsspektren von

I = 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (2c)

II = 2,3-Dihydro-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (20)
in Methanol.

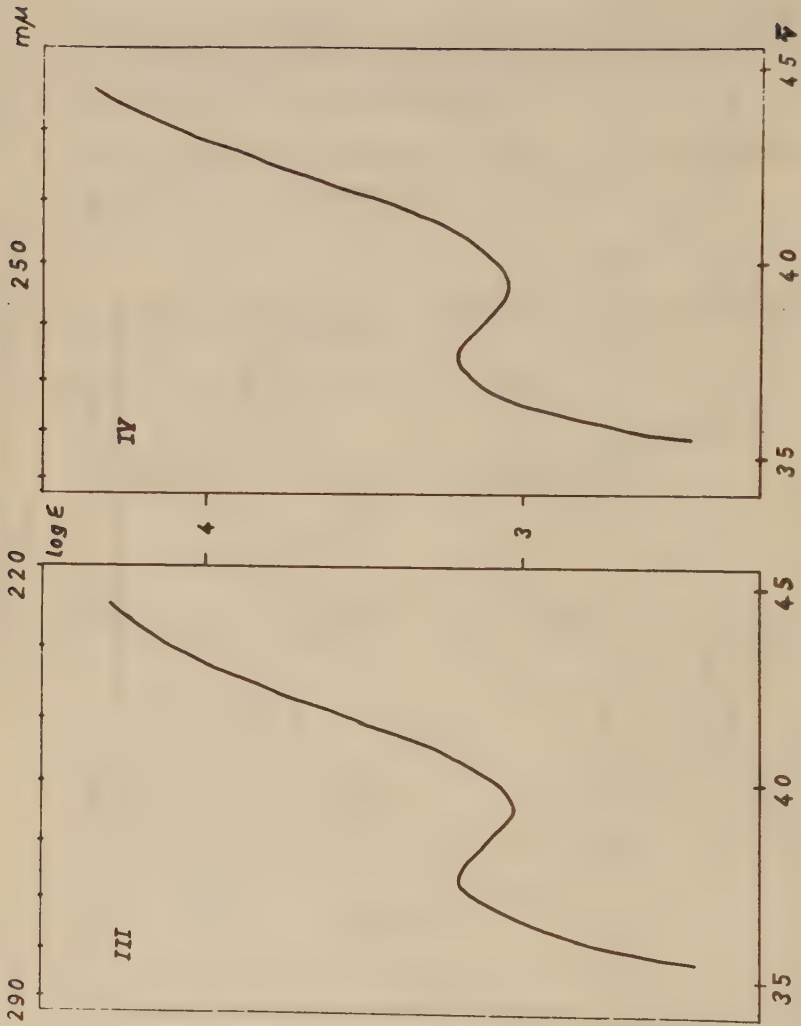


Abb. 4: UV-Absorptionsspektren dimerer 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxide.
 III = Isomeres 2d-A in Methanol
 IV = Isomeres 2d-B in Methanol

VI. Trennung der Stereoisomeren

Wegen der Unlöslichkeit in fast allen Lösungsmitteln war die Papier- und Dünnschichtchromatographie der dimeren 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxide (1d) völlig erfolglos, da das Produkt stets am Start verblieb. Erst als mit wasserfreiem Aluminiumchlorid gesättigtes Nitromethan als Fließmittel angewandt wurde, erhielt man bei der Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel bei 60° C im Trockenschrank einen einheitlichen Fleck mit einem R_f -Wert von 0,7. Zu diesem außergewöhnlichen Verfahren führte eine Veröffentlichung von G. Talsky³⁴⁾, der einen Analysengang für funktionelle Gruppen auf den Farbunterschieden der Komplexe der einzelnen funktionellen Gruppen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Nitromethan aufgebaut hat, wobei Sulfone beim Erwärmen im Reagenzglas eine Gelb- bis Braunfärbung ergaben.

Die dünnschichtchromatographische Untersuchung des löslicheren 2d erfolgte auf Platten mit Kieselgel G bzw. neutralem Aluminiumoxid als Trägerstoffe, wobei die Fließmittel variiert wurden. Die Tatsache, daß das nicht fluoreszierende 2d photolytisch in fluoreszierende Produkte spaltbar war, wurde auf den Platten zur Lokalisation der Flecke ausgenutzt, indem man die entwickelten Platten eine halbe Stunde unter der Analysenquarzlampe HANAU bestrahlte und anschließend die Fluoreszenz der Flecke unter dem UV-Licht betrachtete. Bei normaler, einmaliger Entwicklung zeigte sich nur ein Fleck. Erst als durch eine Kombination von Durchlauf-³⁵⁾ und Mehrfachentwicklung³⁵⁾ in Benzol-Chloroform (80 + 20) eine stark erhöhte Entwicklungszeit erreicht wurde, gelang eine Auftrennung. Nachdem beim Cumarin das Verhältnis der beim Bestrahlen anfallenden stereoisomeren Cyclobutane abhängig von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels gefunden wurde³⁶⁾, untersuchte man dünnschichtchromatographisch das Ergebnis der Bestrahlung von Lösungen von 2c in Benzol und in Spiritus-Dimethylformamid (2 + 1).

Das aus benzolischer Lösung ausgefallene Bestrahlungsprodukt (2d) zeigte zwei etwa gleich große Flecke für 2d-A und 2d-B; in der eingedampften benzolischen Mutterlauge gaben sich vier etwa gleich große Flecke gerade noch zu erkennen, wovon die beiden oberen 2d-A und 2d-B entsprachen und die beiden unteren Flecke 2d-C und 2d-D zugeschrieben wurden.

Das aus der Lösung in Spiritus-Dimethylformamid (2 + 1) ausgefallene Bestrahlungsprodukt ließ chromatographisch über den beiden Nebenflecken für 2d-C und 2d-D die zwei Hauptflecke für 2d-A und 2d-B erkennen. Aus den Größen der Flecke und aus der später beschriebenen chromatographischen Trennung wurde auf ein Isomerenverhältnis von $2d-A : 2d-B : 2d-C : 2d-D = 250 : 250 : 20 : 1$ geschätzt. Damit waren alle vier denkbaren stereoisomeren Dimerisationsprodukte wahrscheinlich gemacht, wie im Falle von Cumarin ^{35, 36, 37}, Thymin ^{38, 39} und Dimethylthymin ⁴⁰. Die nächste Aufgabe bestand demnach darin, die Stereoisomeren zu isolieren und zu versuchen, ihnen eine Konfiguration zuzuordnen.

Die Trennung und Isolierung von 2d-A und 2d-B erfolgte aus dem aus Benzol erhaltenen Bestrahlungsprodukt 2d durch mehrfache fraktionierte Fällung. Dabei wurde das Produkt 2d in gesättigter Chloroformlösung mit der vierfachen Menge Benzol versetzt; aus dem Benzol-Chloroform-Gemisch (80 + 20) fiel nur 2d-B in fast reiner Form aus. Davon wurde wieder eine gesättigte Chloroformlösung hergestellt und diese ebenfalls mit der vierfachen Menge Benzol versetzt; dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt. Die erste Benzol-Chloroform-Mutterlauge mit dem Isomeren 2d-A wurde über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid zur Entfernung der restlichen Menge 2d-B gegeben. Das vollständig eingeeengte Eluat ergab als Rückstand 2d-A.

Das Bestrahlungsprodukt von 2c in Spiritus-Dimethylformamid diente zur Isolierung von 2d-C. Das abfiltrierte Bestrahlungsprodukt wurde auf dem Filter solange mit immer neuen Portionen Benzol ausgewaschen, bis

im Rückstand dünn-schichtchromatographisch kein 2d-C mehr zu erkennen war. Im benzolischen Filtrat befanden sich die Hauptmengen von 2d-C und 2d-D neben geringen Anteilen von 2d-A und 2d-B, wobei alle vier Isomeren in etwa gleichem Mengenverhältnis vorlagen. Der Rückstand der bis zur Trockene eingedampften benzolischen Lösung wurde in Chloroform gelöst und zur im Versuchsteil näher beschriebenen, dünn-schichtchromatographischen Trennung auf ca. 300 Kieselgelplatten nach der Methode der Durchlauf- und Mehrfachentwicklung in Benzol-Chloroform (50 + 50) eingesetzt. Aus etwa 100 geeigneten Platten wurde der zum Isomeren 2d-C zugehörige Sektorstreifen durch Abkratzen isoliert und daraus schließlich 5 mg des Isomeren 2d-C gewonnen. Die Mengen des Isomeren 2d-D reichten zu einer Trennung nicht aus.

VII. Diskussion der Spektren

Zunächst erhielt man für alle drei isolierten Dimeren 2d-A, 2d-B und 2d-C eine Bestätigung des Molekulargewichtes aus den Massenspektren. In Verbindung mit den unterschiedlichen Schmelzpunkten und R_f -Werten der Dünnschichtchromatographie ergab sich ein Beweis für das Vorliegen von Isomeren. Darüberhinaus konnte man zumindestens für die beiden Hauptisomeren 2d-A und 2d-B Stereoisomerie annehmen, da bereits für deren Gemisch (2d) eine Hydrierung nicht möglich war, und im UV-Spektrum nur Phenylabsorption aufgetreten war. Die UV-Spektren der beiden getrennten Isomeren 2d-A und 2d-B waren identisch (Abb. 4).

Die IR-Spektren (Abb. 5 u. 6) ergaben außer den SO-Valenzschwingungsbanden bei 1310 und 1150 cm^{-1} , daß im Vergleich zu den IR-Spektren von 2,3-Dihydro-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (20) (Abb. 7) und 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (2c) (Abb. 8) bei der Dimerisation keine Neubildung von C=C-Doppelbindungen aufgetreten war.

Eine Aussage über vermutlich auftretende C-H-Schwingungen des Cyclobutanringes war aus den IR-Spektren nicht möglich, da im Gegensatz zu den C-H-Schwingungen des Cyclopropane beim Cyclobutan keine eindeutige bzw. einheitliche Frequenzangabe literaturbekannt war ⁴¹⁾.

Abb. 5 : IR-Spektrum des Isomeren 2d-A (LEITZ-Gerät)
in KBr

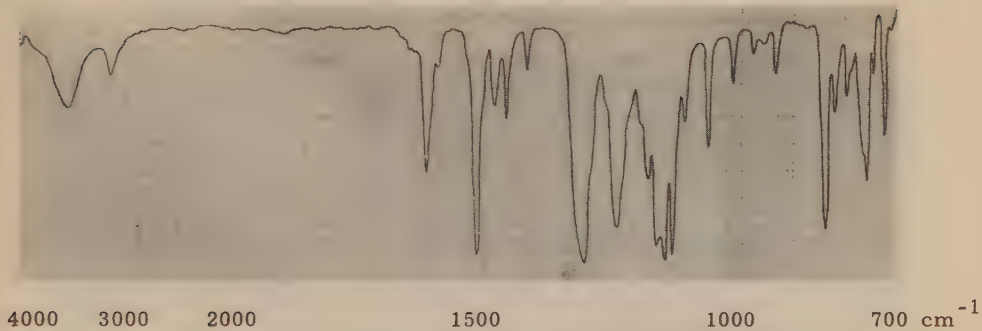


Abb. 6 : IR-Spektrum des Isomeren 2d-B (BECKMAN-Gerät)
in KBr

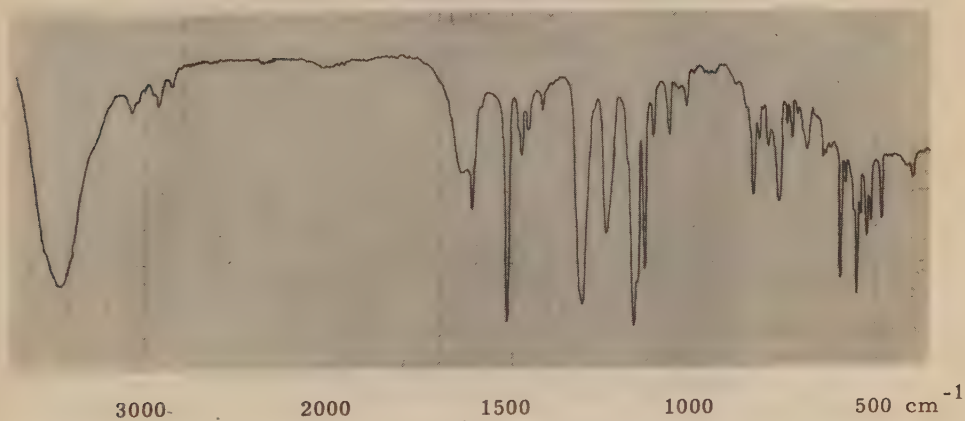


Abb. 7 : IR-Spektrum von 2,3-Dihydro-2-(4'-fluor-phenyl)-
thionaphthen-1,1-dioxid (20) (LEITZ-Gerät)
in KBr

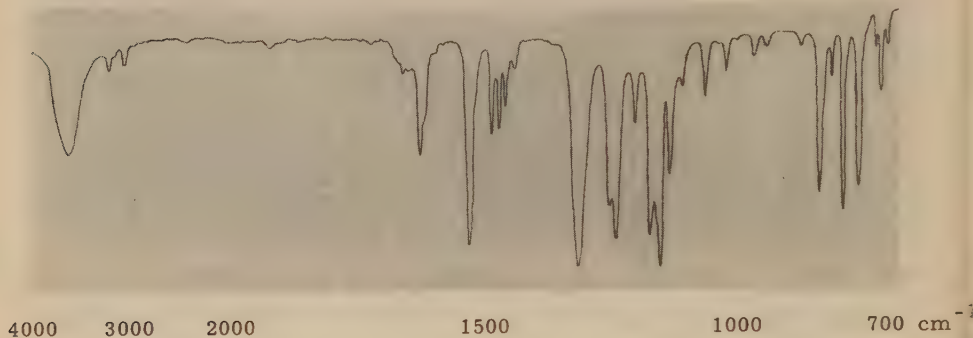
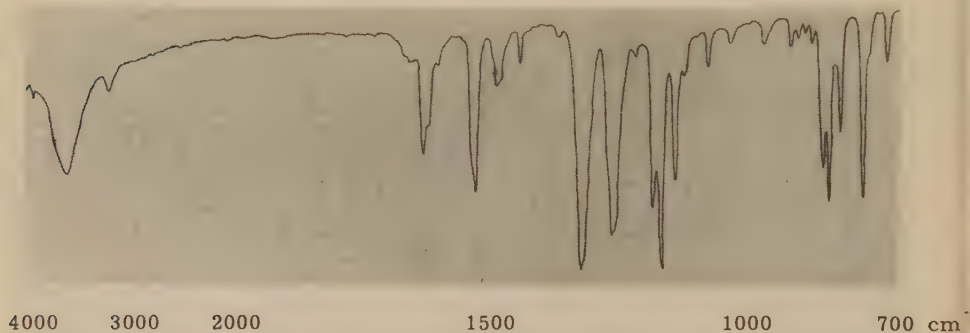
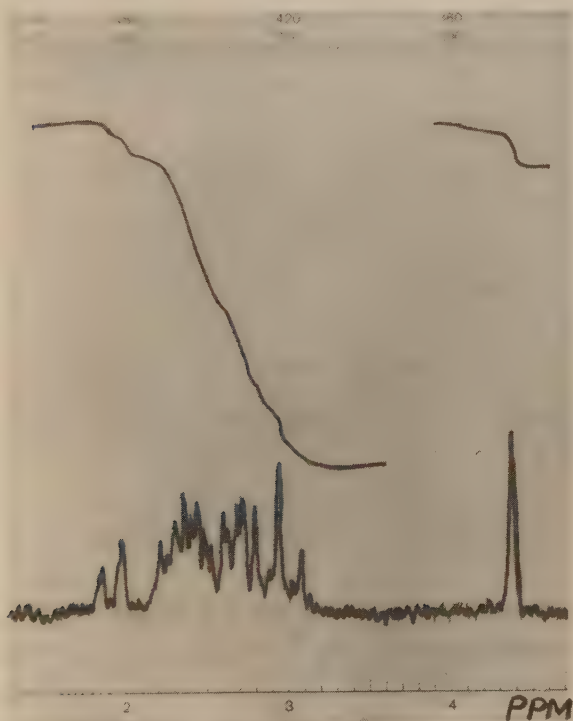


Abb. 8 : IR-Spektrum von 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-
1,1-dioxid (2c) (LEITZ-Gerät)
in KBr



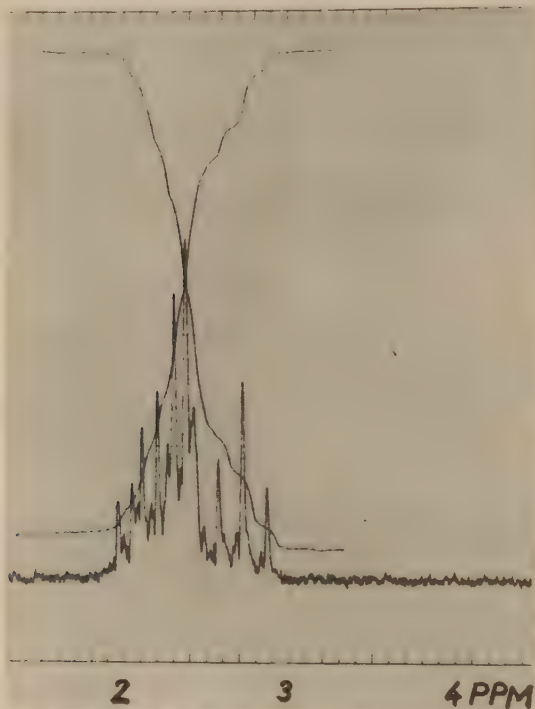
Das NMR-Spektrum von 2d (Abb. 9), welches ein Gemisch von 2d-A und 2d-B darstellte, zeigte in gesättigter Hexadeutero-acetonlösung gegen Tetramethylsilan als inneren Standard ein Multiplett im Aromatenbereich bei $\tau = 1,8$ bis $3,1$ und ein Singulett bei $\tau = 4,35$. Die Integration lieferte ein Protonenverhältnis von $7,8 : 1 = 15,6 : 2$; theoretisch wäre für eine Cyclobutanstruktur ein Protonenverhältnis $H_{\text{arom.}} : H_{\text{aliph.}} = 16 : 2$ zu erwarten.

Abb. 9: ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) von 2d in Aceton- d_6



Das monomere 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (2c) zeigte in Hexadeuteroacetone Lösung (Abb. 10) nur ein Aromatenmultiplett bei $\tau = 1,9$ bis $2,9$.

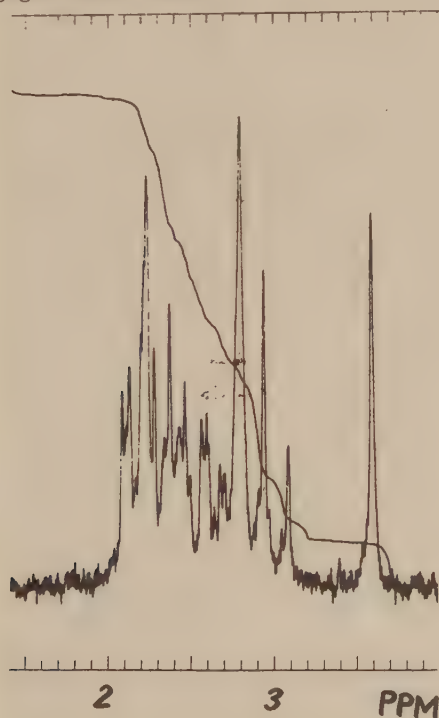
Abb. 10 : ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) von 2c in Aceton- d_6



Nach Untersuchungen von H. Weitkamp und F. Korte ⁴²⁾ an zwanzig verschiedenen Cyclobutanderivaten, vorwiegend mit einbindigen Liganden in Aceton- d_6 , lagen die magnetischen Abschirmungsparameter in Abhängigkeit von der Art der Substituenten im Bereich von $\tau = 6,2$ bis $8,2$.

Die bei uns gefundene, auffällige Signalverschiebung des Singulets $\tau = 4,35$ zum Aromatenbereich hin stimmte überein mit den Ergebnissen anderer Autoren bei Photodimeren mit kondensierten Cyclobutanstrukturen. So fanden C. H. K r a u c h u. Mitarbeiter beim photodimeren 2-Phenyl-cumaron in CDCl_3 für die Cyclobutanprotonen ein Singulett bei $\tau = 5,2$ ⁴³⁾. Beim Photodimeren des 3-Benzyliden-phthalids wurde ein τ -Wert von 4,82 für das vermutete Kopf-Schwanz-Isomere erhalten ⁴⁴⁾, beim ähnlich strukturierten photodimeren 2-Benzyliden-4-methyl-pseudoxazon war es ein τ -Wert von 4,97 ⁴⁵⁾.

Abb. 11: ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) von 2d-A in Pyridin- d_5 gegen TMS bei 50°C .



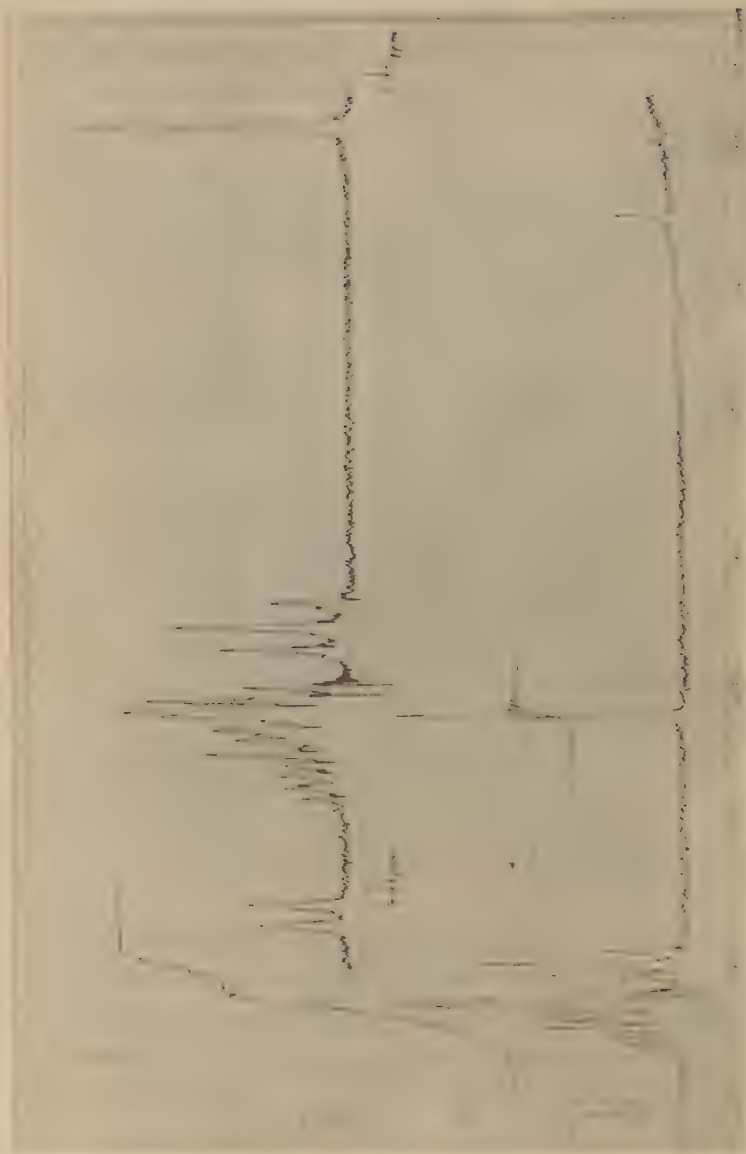
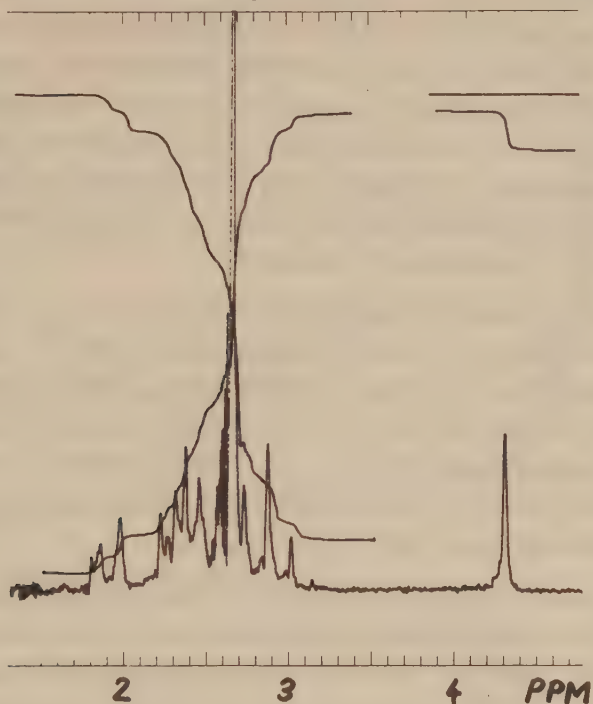


Abb. 12: ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz) von 2d-A in CDCl_3
gegen TMS bei 26°C .

Abb. 13 : ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) von 2d-B in DMSO-d_6 gegen TMS (in CDCl_3) bei 50°C .



Die NMR-Spektren der beiden getrennten Hauptisomeren 2d-A und 2d-B zeigten beim Isomeren 2d-A in Pentadeuteropyridin (Abb. 11) das Singulett bei $\tau = 3,6$ und in CDCl_3 (Abb. 12) bei $\tau = 4,75$; für das Isomere 2d-B resultierte in Hexadeuterodimethylsulfoxid (Abb. 13) ein τ -Wert von 4,3.

Die Protonenverhältnisse betrugen für das Isomere 2d-A in Pentadeuteropyridin $1 : 8,23 = 2 : 16,46$ und in CDCl_3 $1 : 7,95 = 2 : 15,9$.

Da wir mit 2d, dem Gemisch der beiden Isomeren 2d-A und 2d-B in Aceton- d_6 nur ein einziges Singulett erhielten; nahmen wir an, daß die unterschiedlichen τ -Werte bei den getrennten Isomeren 2d-A und 2d-B eine Folge der unterschiedlichen Lösungsmittel: Pyridin- d_5 , $CDCl_3$ und Dimethylsulfoxid- d_6 waren. Demnach war es unwahrscheinlich, daß man aus der Lage dieser Signale eine Auskunft über die Geometrie der Kopplung durch Vergleich mit Modellverbindungen ableiten konnte. Aus diesem Grunde wurde zur weiteren Festlegung der Stereochemie die ^{13}C -H-Kopplung herangezogen.

Die ^{13}C -H-Satellitenkopplung beruht auf der Tatsache, daß im natürlichen Kohlenstoff neben dem ^{12}C -Isotop etwa 1,1 % ^{13}C enthalten ist. Im Gegensatz zum ^{12}C -Isotop mit dem Kernspin Null hat das ^{13}C -Isotop einen Kernspin von 1/2. Die ^{13}C -H-Resonanz liefert ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten $J_{^{13}C-H} = 120$ bis 200 Hz, dieses besteht aus schwachen Satelliten symmetrisch zu beiden Seiten des weitaus stärkeren H-Resonanzsignals der ^{12}C -H-Gruppe.

Im normalen NMR-Spektrum ist jedoch die geringe Intensität der Satelliten etwa in der gleichen Größenordnung wie der sog. Untergrund des Spektrums. Mit dem "COMPUTER OF AVERAGE TRANSIENTS"-Verfahren (CAT) ⁴⁶⁾ erreicht man mit einer Vielzahl von Aufnahmen des gleichen Spektrums und Speicherung der Informationen durch einen Computer eine Summation der schwachen Signale. Die Satelliten heben sich jetzt vom Untergrund ab, der noch zusätzlich diskriminiert werden kann. Dadurch erhält man die gewünschten Signale für ^{13}C -H, welche ihrerseits in Abhängigkeit von der Konfiguration wieder aufgespalten sein können mit einer Kopplungskonstanten $J_{H,H'}$.

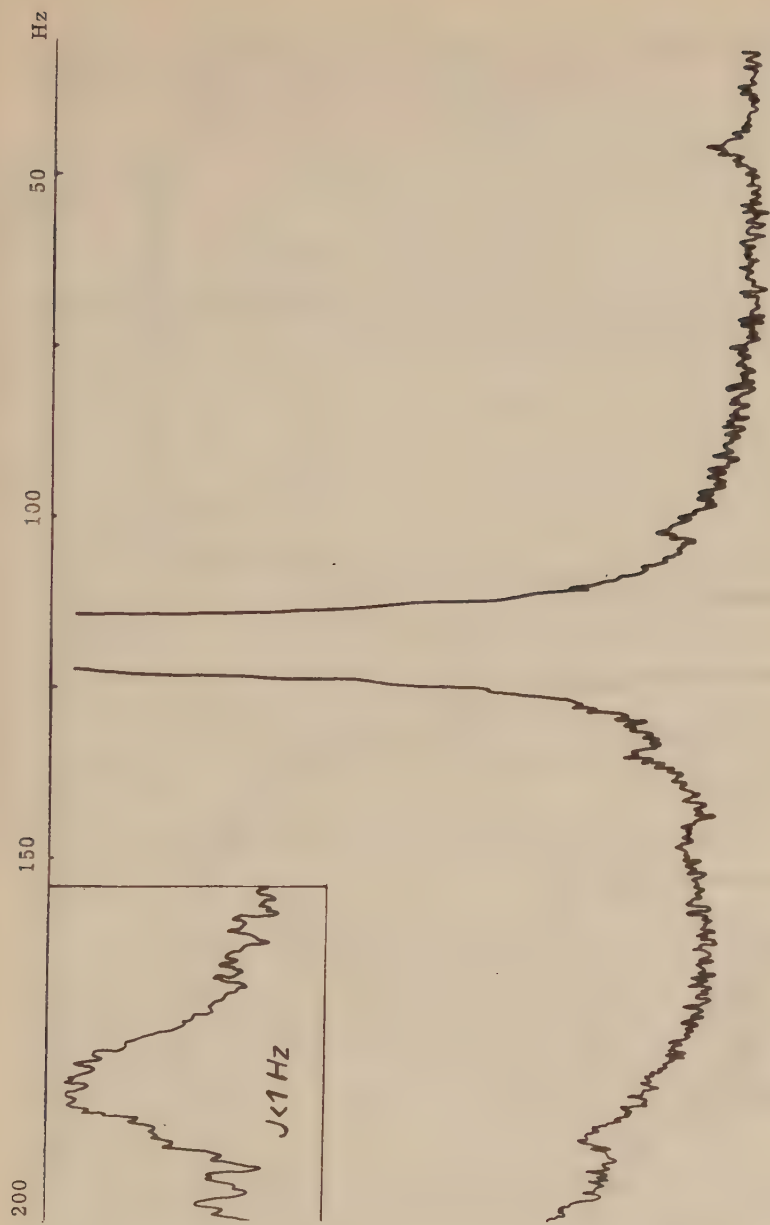
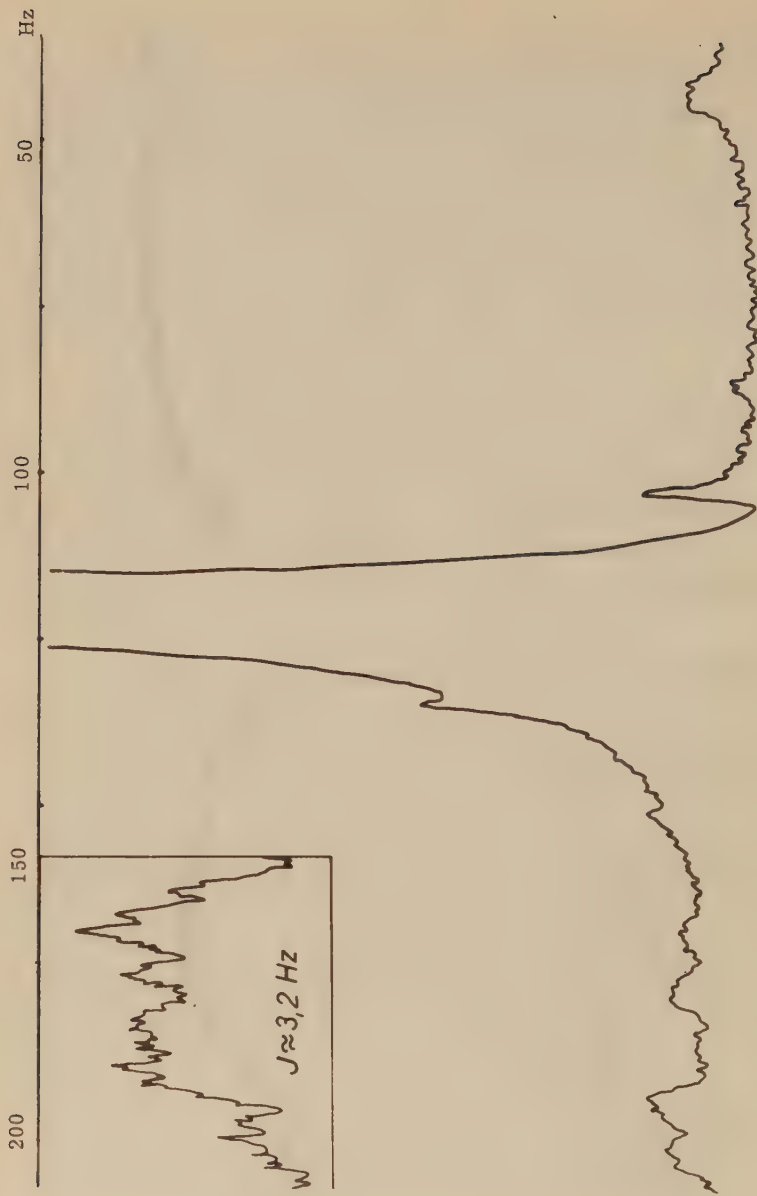


Abb. 14 : ^{13}C -H-Satellitenkopplung bei 2d-A in DMSO-d_6 bei 30°C .



^{13}C -H-Satellitenkopplung bei 2d-B in DMSO-d_6 bei 30°C .

Abb. 15 :

Je 200 und 447 Aufnahmen des Isomeren 2d-A in Hexadeuterodimethylsulfoxid bei 30°C ergaben die Kopplungskonstanten:

$$J_{13\text{C-H}} \approx 147 \text{ Hz}$$

und

$$J_{\text{H,H}} < 1 \text{ Hz} \quad (\text{Abb. 14}).$$

Bei 200 und 300 Aufnahmen des Isomeren 2d-B im gleichen Lösungsmittel und bei gleicher Temperatur betrugen die erhaltenen Kopplungskonstanten:

$$J_{13\text{C-H}} \approx 149 \text{ Hz}$$

und

$$J_{\text{H,H}} \approx 3,2 \text{ Hz} \quad (\text{Abb. 15}).$$

H. Weitkamp und F. Korte⁴²⁾ sowie V. Georgian u. Mitarbeiter⁴⁷⁾ erhielten für vicinale Cyclobutanprotonen Kopplungskonstanten $J_{\text{H,H}}$ über 5 Hz, wobei eine Zuordnung zwischen vicinal-trans und vicinal-cis aus den Kopplungskonstanten nicht abzuleiten war.

Für das Photodimere des Thymins mit der cis-Kopf-Schwanz-Struktur mit cis vicinalen Cyclobutanprotonen wurde von Hollis und Wang⁴⁸⁾ eine Kopplungskonstante $J_{\text{H,H}}$ von $5,2 \pm 0,5 \text{ Hz}$ bestimmt, und für das analoge Photodimere des Dimethylthymins betrug sie $4,8 \pm 0,5 \text{ Hz}$ ⁴⁹⁾. Die $J_{13\text{C-H}}$ -Werte waren $\approx 158 \text{ Hz}$ ⁴⁸⁾ bzw. $\approx 151 \text{ Hz}$ ⁴⁹⁾.

Alle beiden Kopf-Schwanz-Isomeren des photodimeren Dimethylthymins zeigten die $^{13}\text{C-H}$ -Satelliten als Singulets, die $J_{\text{H,H}}$ -Konstante betrug für das cis-Kopf-Schwanz-Isomere ebenso wie für das trans-Kopf-Schwanz-Isomere $\approx \text{Null}$ ^{40,48)}; die Konstante $J_{13\text{C-H}}$ betrug $155 \pm 2 \text{ Hz}$ für das cis- und $158 \pm 2 \text{ Hz}$ für das trans-Kopf-Schwanz-Isomere^{40,48)}.

Beim 3,4-Dichlor-1,2-dicarboxy-cyclobutan wurde ein Wert $J_{\text{H,H}}$ von 1,5 Hz für eine vermutete 1,3-trans-Kopplung gefunden⁴⁷⁾.

Beim 1,2-Dibrom-3,4-dicarboxy-cyclobutan betrugen die 1,3-Kopplungskonstanten $J_{H,H}$ 0,5 und Null Hz, wobei die Autoren ⁴⁷⁾ dem ersten Wert mit der höheren Kopplungskonstante eine cis-Zuordnung und dem zweiten mit der niederen Kopplungskonstante eine trans-Zuordnung zuschrieben.

Demzufolge schreiben wir dem Isomeren 2d-A mit der niedrigen Kopplungskonstante $J_{H,H}$ von < 1 Hz eine Kopf-Schwanz-Struktur mit 1,3-Stellung der Cyclobutanprotonen zu.

Obwohl in der Literatur ^{42, 47, 48, 49)} bislang für vicinale Cyclobutanprotonen nur Kopplungskonstanten $J_{H,H}$ von > 5 Hz ^{42, 47)} oder ≈ 5 Hz ^{48, 49)} gefunden wurden, sehen wir dennoch für das Isomere 2d-B mit der Kopplungskonstante $J_{H,H}$ von $\approx 3,2$ Hz eine Kopf-Kopf-Struktur mit 1,2-Stellung der Cyclobutanprotonen für wahrscheinlicher als eine Kopf-Schwanz-Struktur an. Wir begründen diese Deutung damit, daß für 1,3-Kopplungen von Cyclobutanprotonen die bisher gefundenen Konstanten ^{40, 47, 48)} zwischen Null Hz und maximal 1 bis 1,5 Hz lagen. Der von uns für das Isomere 2d-B gefundene Betrag von $\approx 3,2$ Hz ist jedoch so weit davon entfernt, daß man hier nicht mehr von einer 1,3-Kopplung sprechen kann.

Da die Isomeren 2d-C und 2d-D nicht in für Kernresonanzmessungen ausreichenden Mengen erhalten werden konnten, war eine genauere sterische Zuordnung aller vier Isomeren unmöglich. In Tab. 4 wurden die Eigenschaften der Isomeren 2d-A, 2d-B, 2d-C und 2d-D zusammengefaßt. Bei den photolytischen Rückspaltungsversuchen zeigte das dünn-schichtchromatographisch aufgetrennte Fragmentmuster eine Verwandtschaft zwischen den Isomeren 2d-A und 2d-C einerseits, sowie zwischen den Isomeren 2d-B und 2d-D andererseits. Aus diesem Hinweis nehmen wir für 2d-C ebenfalls wie für 2d-A eine Kopf-Schwanz-Struktur und für 2d-D in Analogie zu 2d-B eine Kopf-Kopf-Struktur an. Weiterhin vermuten wir, daß von den beiden Möglichkeiten der cis-Kopf-Schwanz- und der trans-Kopf-Schwanz-Struktur für 2d-A, sowie der cis-

Kopf-Kopf- und der trans-Kopf-Kopf-Struktur für 2d-B beide Isomere gemeinsam entweder die cis- oder die trans-Konfiguration besitzen. Demzufolge sind dann 2d-C und 2d-D auch entweder beide trans- oder beide cis-Isomere. Wir stützen uns bei dieser Vermutung auf die Ergebnisse der Dünnschichtchromatographie und die anschließend noch zu besprechenden Massenspektren. Die Adsorption auf den Dünnschichtplatten steigt in der Reihenfolge:

1.)	2d-A (Kopf-Schwanz),	cis	oder	trans
2.)	2d-B (Kopf-Kopf),	cis		trans
3.)	2d-C (Kopf-Schwanz),	trans	oder	cis
4.)	2d-D (Kopf-Kopf)	trans		cis .

Im Massenspektrum zeigen 2d-A und 2d-B übereinstimmend das Molekölion bei m/e 520, beim Isomeren 2d-C dagegen ist das $[M + 1]^+$ -Ion bei m/e 521 intensiver als das Molekölion bei m/e 520.

Von den in der Literatur bekannten Photodimerisationen^{25, 27)} erhielt man beim Isophoron⁵⁰⁾ ein lösungsmittelabhängiges Isomerenverhältnis. In Cyclohexan entstanden zu etwa 80 % die beiden Kopf-Schwanz-Isomeren, die restlichen etwa 20 % entfielen auf das dritte Isomere, ein Kopf-Kopf-Dimeres. Bei Bestrahlung in Methanol waren die Verhältnisse genau umgekehrt.

Die wohl am besten untersuchten Dimerisationen des Cumarins^{36, 37)} und Dimethylthymins^{40, 48)} ergaben eindeutig andere Isomerenverteilung. Das Cumarin lieferte sensibilisiert in Benzol fast ausschließlich das trans-Kopf-Kopf-Produkt, und in Äthanol nahmen das cis-Kopf-Kopf- und das trans-Kopf-Kopf-Isomere zusammen einen Anteil von ca. 80 % ein. In Wasser bestrahlt, erhielt man beim Dimethylthymin vier Isomere; die Hauptmenge bildeten das cis-Kopf-Kopf und das cis-Kopf-Schwanz-Produkt, die etwa im Verhältnis 1 : 1 gefunden wurden.

Tabelle 4 : Vergleich der Isomeren 2d-A ; 2d-B ; 2d-C und 2d-D

	2 d - A	2 d - B	2 d - C	2 d - D
1) $J_{^{13}\text{C-H}}$	≈ 147 Hz	≈ 149 Hz	-	-
2) $J_{\text{H,H}}$	< 1 Hz	$\approx 3, 2$ Hz	-	-
3) Massenspektrum	Schwache Intensität des Molekülions; kein Peak bei m/e 285	Verstärkte Intensität des Molekülions; intensiver Peak bei m/e 285	Schwache Intensität des Molekülions; $[\text{M} + 1]^+ > [\text{M}]^+$; kein Peak bei m/e 285	-
4) Photolytisches Spaltungsmuster	Identität mit 2d-C	Identität mit 2d-D	Identität mit 2d-A	Identität mit 2d-B
5) Schmelzpunkt	344°C Z !	322°C Z !	248°C Z !	-
6) Löslichkeit in Benzol- CHCl_3 (80 + 20)	löslich	sehr schwer löslich, fällt aus.	löslich	löslich
7) Dünnschichtchromatographie: Mehrfachentwicklung in Benzol- CHCl_3 (50 + 50)	$R_f = 0, 9$	$R_f = 0, 8$	$R_f = 0, 4$	$R_f = 0, 1$

Für die Diskussion der Massenspektren diene als Grundlage die Arbeit von Q. N. Porter⁵¹⁾ über die Fragmentierung von Thionaphthen-1,1-dioxid und 2,3-Dihydro-thionaphthen-1,1-dioxid. Durch Analogieschlüsse konnten Strukturmöglichkeiten für die Bruchstückionen von 1c, 2c, 19 und 20 angegeben werden. Für die Dimeren 1d, 2d-A, 2d-B und 2d-C wurden nur die m/e-Werte der Bruchstückionen aufgeführt und zwar nur bis zur halben Masse des Molekülions $[M]^+$ abwärts, da jedes Dimere ganz bevorzugt im Massenspektrum zum ionisierten Monomeren gespalten wurde, welches dann in dessen üblicher Weise weiter fragmentierte. Gemeinsam für alle Sulfone war der Umlagerungsprozeß des Molekülions unter Ringerweiterung zum cyclischen Sulfinsäureester gleicher Massenzahl. Diese Sulfinsäureester konnten in allen Fällen als Ausgangspunkt der Bruchstückbildung angesehen werden⁵¹⁾.

Beim 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxid (1c) waren neben dem Molekülion, welches gleichzeitig das höchste Bezugssignal, den "Basepeak" lieferte, die Bruchstückionen m/e 105 und m/e 137 von besonders hoher Intensität. Die Abspaltung von CHO-Radikal und SO aus dem Molekülion war übereinstimmend mit dem Thionaphthen-1,1-dioxid⁵¹⁾, daneben trat noch eine Abspaltung von SO₂ und 2·O ein. (Schema 2).

Das 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (2c) (Schema 3) fragmentierte im wesentlichen wie 1c. Auch hier stellte das Molekülion m/e 260 das höchste Signal, den Basepeak dar; die intensivsten Bruchstückionen waren das mit 1c identische Ion m/e 137 und das zu m/e 105 fluoranaloge Ion m/e 123. Neu für 2c war die Möglichkeit einer HF-Abspaltung aus m/e 196 und m/e 195 oder eine F-Abspaltung aus m/e 194.

Beim 2,3-Dihydro-2-phenyl-thionaphthen-1,1-dioxid (19) (Schema 4) trat wie beim 2,3-Dihydro-thionaphthen-1,1-dioxid⁵¹⁾ bevorzugte Abspaltung von SO₂ bzw. CH₂OH-Radikal aus dem Molekülion auf.

Daneben machte sich hier schon die später bei den Dimeren beobachtete Abspaltung von OH-Radikal und Wasser zu den Bruchstückionen höchster Massenzahl bemerkbar. Von den anderen Bruchstückionen zeigte das durch SO_2 -Verlust aus dem Molekülion entstandene Radikalion m/e 180 charakteristische, durch metastabile Peaks ⁵²⁾ m^* nach der Beziehung: $m^* = m_2^2 / m_1$ bewiesene Übergänge $m_1 \longrightarrow m_2$. So entstand durch Verlust eines Methylradikals aus dem hydrierten Anteil des Thionaphthenringes das Ion m/e 165, welches auch beim 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxid und beim 2-Phenyl-thionaphthen ⁵¹⁾ entstanden war. Ebenso auffällig und charakteristisch war für m/e 180 der kaskadenartige Verlust von H-Radikalen über m/e 179, m/e 178, m/e 177 zu m/e 176.

Beim 2,3-Dihydro-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (20) (Schema 5) war der Fragmentierungsverlauf dem von 19 analog, zusätzlich trat die bereits bei 2c erhaltene Abspaltung von HF und F aus den entsprechenden, jetzt aber um zwei Masseneinheiten höheren Ionen in Erscheinung.

Da das Bestrahlungsprodukt 1d (Schema 6) vermutlich ebenso wie 2d ein Gemisch aus mindestens zwei Isomeren darstellte, waren die Möglichkeiten der Bruchstückbildung zahlreicher als bei den einzelnen, isolierten Isomeren 2d-A, 2d-B und 2d-C. Hervorzuheben ist gegenüber dem Monomeren 1c und dem 2,3-Dihydro-2-phenyl-thionaphthen-1,1-dioxid (19) die schwache Intensität des Molekülions. Die intensivsten Ionen über der Massenzahl des Monomeren waren: m/e 276, m/e 277, m/e 278, m/e 279, m/e 297, m/e 339, m/e 352, m/e 353, m/e 355 und m/e 361.

Für das Isomere 2d-A wurde wie schon bei 1d ein schwaches Molekülion gefunden, aus dem bevorzugt als Primärschritt die Abspaltung von OH-Radikal oder Wasser oder SO_2 erfolgte. Alle Folgeionen im Massenbereich oberhalb der Massenzahl des Monomeren waren ebenfalls von schwacher Intensität; das intensivste Ion lag bei der Massenzahl m/e 379, ihm wurde die relative Intensität 100 zugeordnet. Die Intensität der

übrigen Ionen im Massenbereich über 260 Masseneinheiten wurde darauf bezogen (Schema 7).

Beim Isomeren 2d-B (Schema 8) wurden im Massenbereich oberhalb m/e 260 die Intensitäten der auftretenden Ionen auf das Bruchstückion m/e 294 bezogen, dem man die relative Intensität 100 zugeordnet hatte. Auffallend war die wesentlich stärkere Intensität des Molekülions gegenüber 2d-A und dem noch folgenden 2d-C. Ferner trat bei 2d-B das Ion m/e 285 in höherer Intensität als m/e 283 auf, während bei 2d-A praktisch nur m/e 283 vorkam. Weiterhin erfolgte bei 2d-B die Eliminierung des 4-Fluor-phenyl-carbonyl-Radikals direkt aus dem Molekülion, bei 2d-A dagegen erst aus dem $[M-H_2O]^+$ -Ion. Letztlich brachte auch das Ion m/e 456, welches bei 2d-B und 2d-A aus dem jeweiligen Molekülion durch SO_2 -Verlust entstanden war, einen charakteristischen Unterschied; das Ion m/e 456 ging nämlich seinerseits nur bei 2d-A über m/e 455 in das stabilere Ion m/e 454 über.

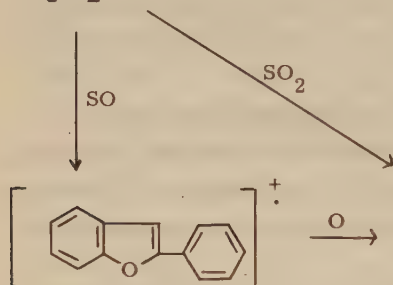
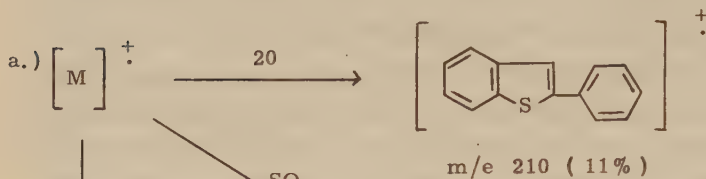
Beim Isomeren 2d-C wurden alle Ionen im Massenbereich oberhalb der Massenzahl 260 auf das Ion m/e 391 mit der relativen Intensität von 100 bezogen. Das Molekülion von 2d-C zeigte im Unterschied zu demjenigen von 2d-B wieder die gleiche geringe Intensität wie bei 2d-A. Als charakteristisches Merkmal speziell für 2d-C ist die höhere Intensität des $[M+1]^+$ -Ions gegenüber dem Molekülion hervorzuheben. In Übereinstimmung mit 2d-A trat bei 2d-C auch kein m/e 285 -Peak, sondern nur der m/e 283 -Peak in erhöhter Intensität auf, dagegen waren die bevorzugten H-Übergänge des Isomeren 2d-A von m/e 456 über m/e 455 zu m/e 454 bei 2d-C nicht festzustellen (Schema 9).

Schema 2:

Fragmentierung von 1c



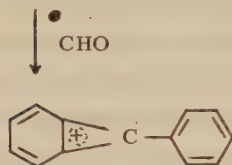
$$\left[M \right]^+ = m/e \ 242 \ (100 \%)$$



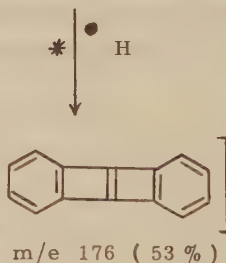
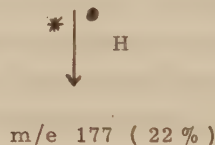
$$m/e \ 194 \ (48 \%)$$

$$m/e \ 178 \ (28 \%)$$

$$m/e \ 152 \ (23 \%)$$



$$m/e \ 165 \ (25 \%)$$



Übergang 178→177 m*

gef.: 176

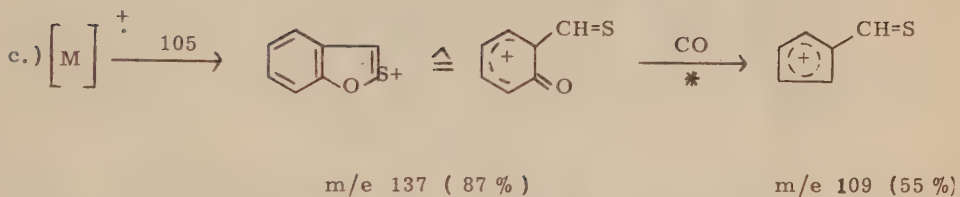
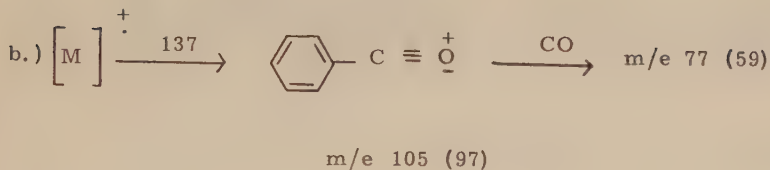
ber.: 176,0

Übergang 177→176 m*

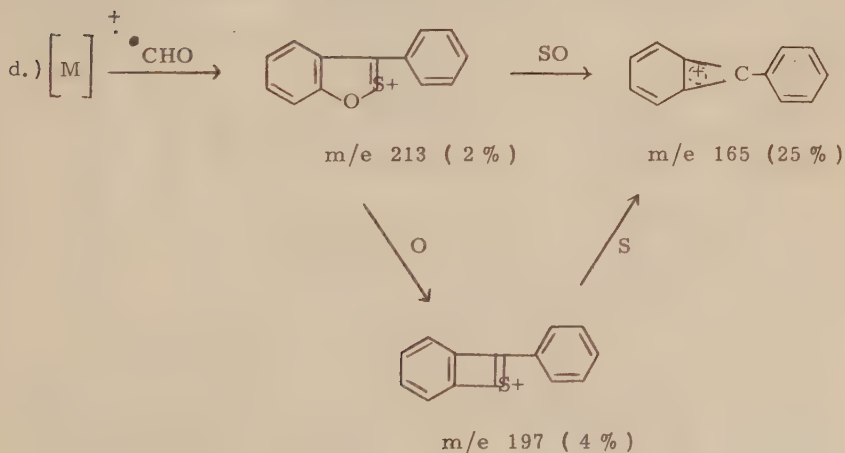
gef.: 175

ber.: 175,0

(Fortsetzung Schema 2 von Seite 41)

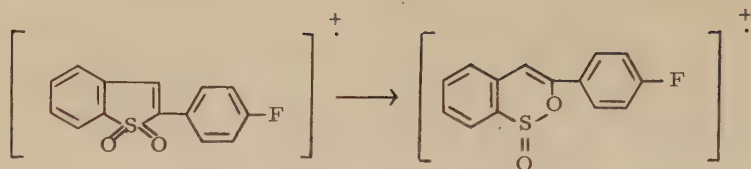


Übergang $137 \longrightarrow 109 \text{ m}^*$ gef.: 86,8 ber.: 86,72

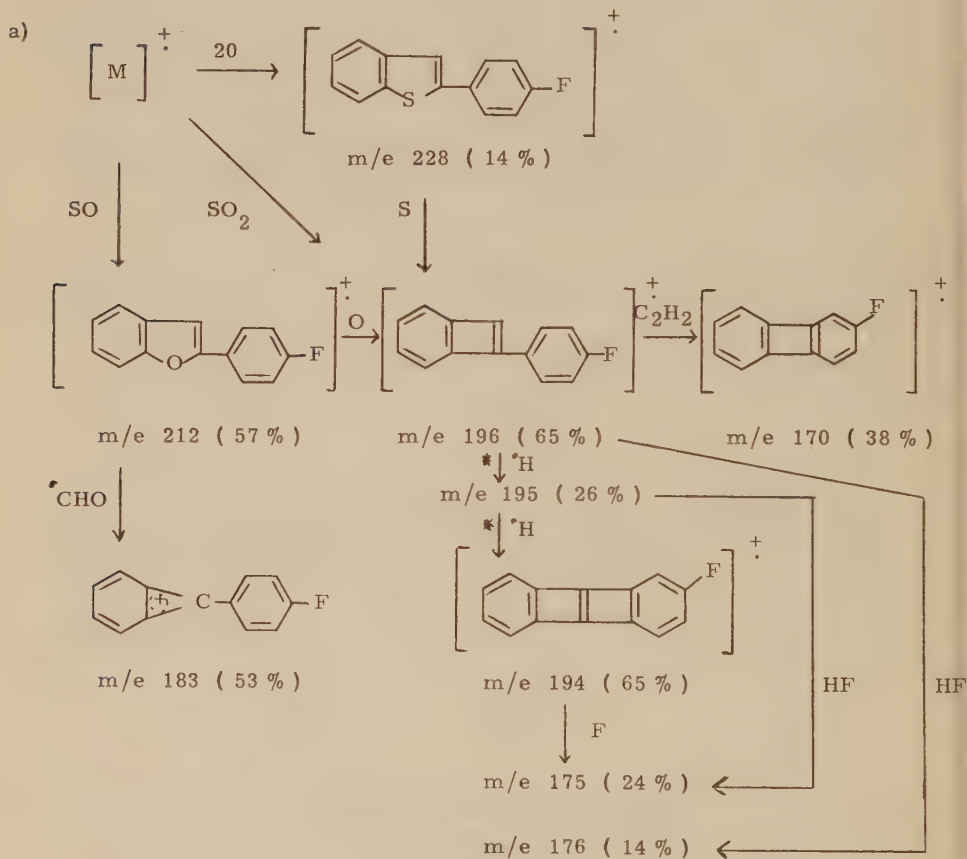


Schema 3 :

Fragmentierung von 2c



$$\left[M \right]^+ = m/e \text{ 260 (100 \%)}$$



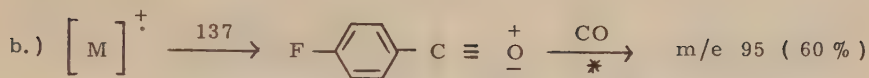
Übergang $196 \rightarrow 195 \text{ m}^*$

Übergang $195 \rightarrow 194 \text{ m}^*$

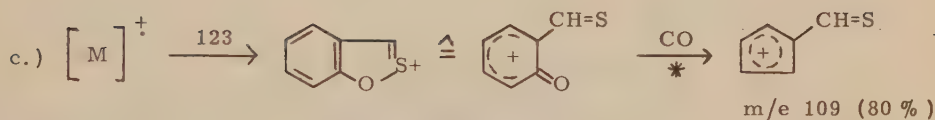
gef.: 194 ber.: 194,0

gef.: 193 ber.: 193,0

(Fortsetzung Schema 3 von
Seite 43)

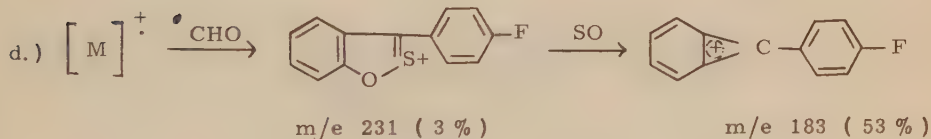


m/e 123 (100 %)



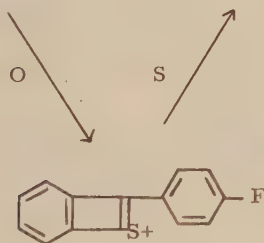
m/e 137 (100 %)

Übergang $137 \longrightarrow 109$ m * gef.: 86,5 ber.: 86,72



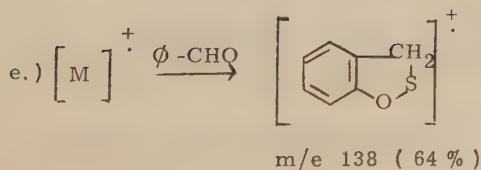
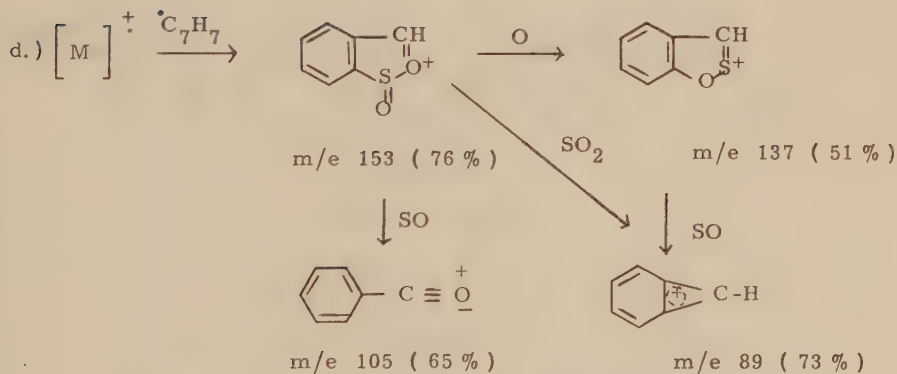
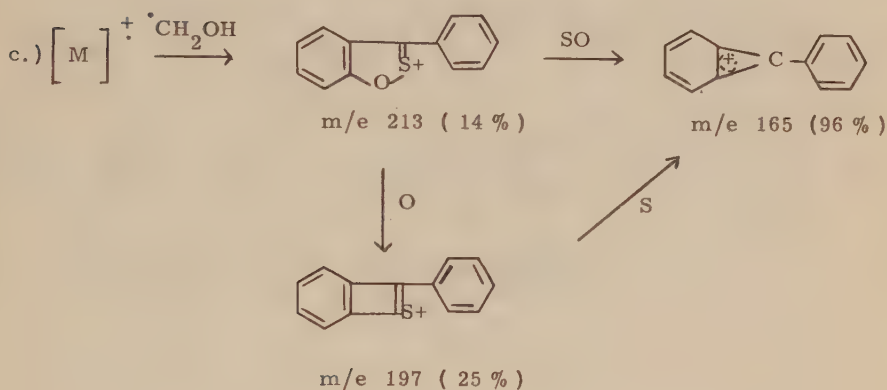
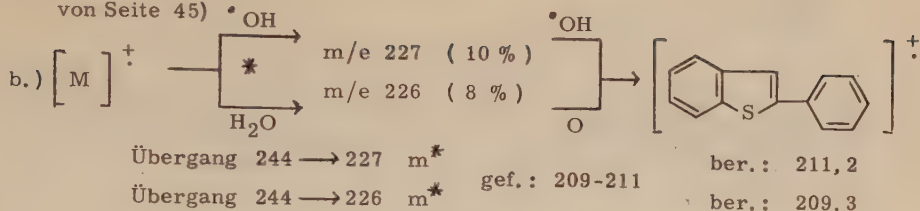
m/e 231 (3 %)

m/e 183 (53 %)



m/e 215 (7 %)

(Fortsetzung Schema 4
von Seite 45)

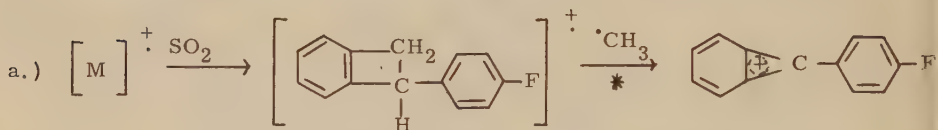


Schema 5 :

Fragmentierung von 20



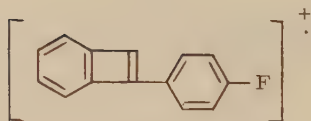
$$\left[\text{M} \right]^+ = m/e \text{ 262 (64 \%)}$$



$m/e \text{ 198 (44 \%)}$



$m/e \text{ 197 (100 \%)}$



$m/e \text{ 196 (72 \%)}$



$m/e \text{ 177 (25 \%)}$

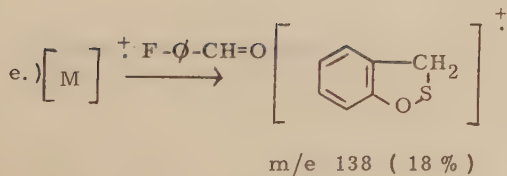
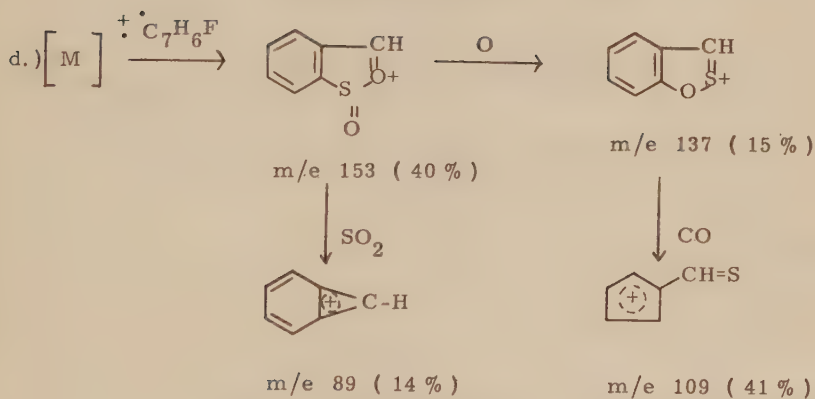
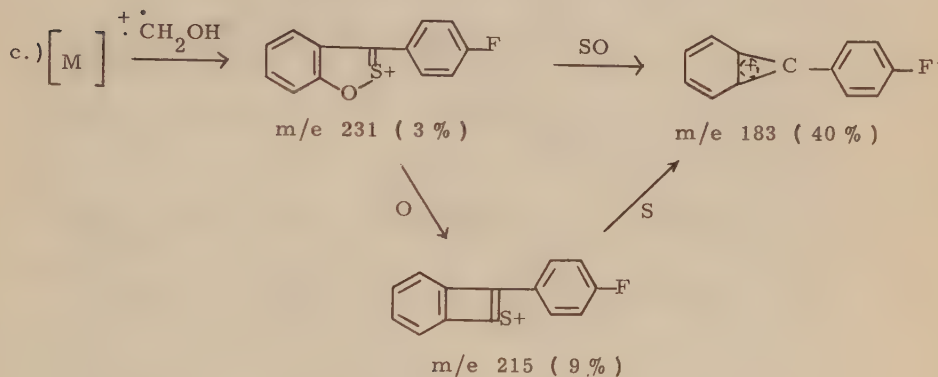
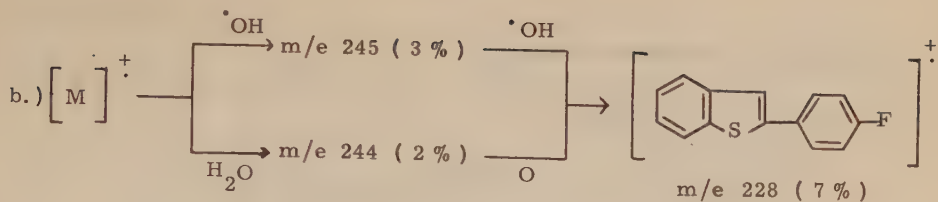
$m/e \text{ 178 (14 \%)}$

HF



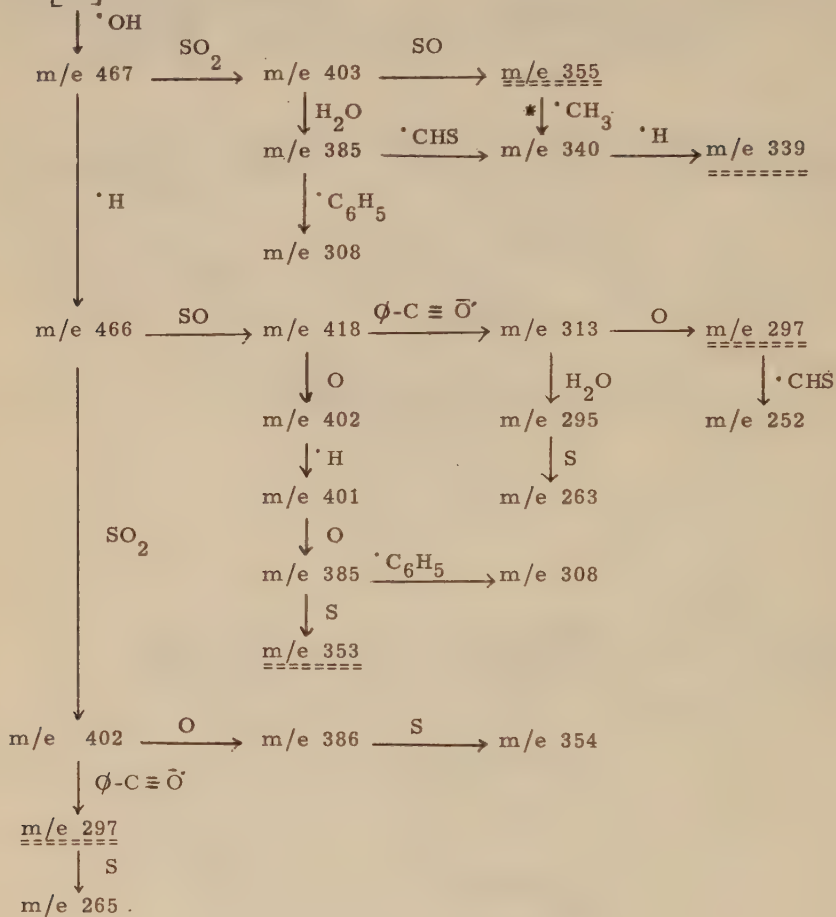
HF

Übergang	198 $\longrightarrow$ 197	m^*	gef.: 196	ber.: 196,0
Übergang	197 $\longrightarrow$ 196	m^*	gef.: 195	ber.: 195,0
Übergang	198 $\longrightarrow$ 183	m^*	gef.: 169	ber.: 169,1
Übergang	198 $\longrightarrow$ 178	m^*	gef.: $\sim$ 159	ber.: 160,0
Übergang	197 $\longrightarrow$ 177	m^*		ber.: 159,0
Übergang	196 $\longrightarrow$ 177	m^*		ber.: 159,8



Schema 6 : Fragmentierung von 1d

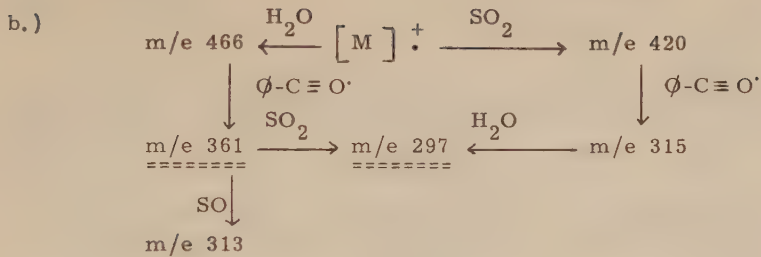
a.) $[M]^+ = m/e \ 484$



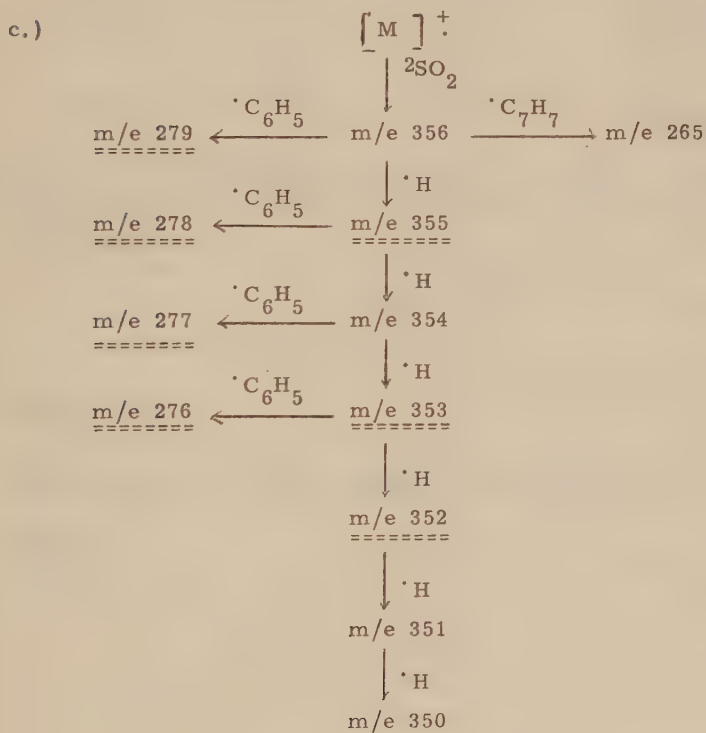
Übergang $355 \rightarrow 340 \ m^* \text{ gef.: } 326 ; \text{ ber.: } 325,6$

(Fortsetzung siehe Seite 50)

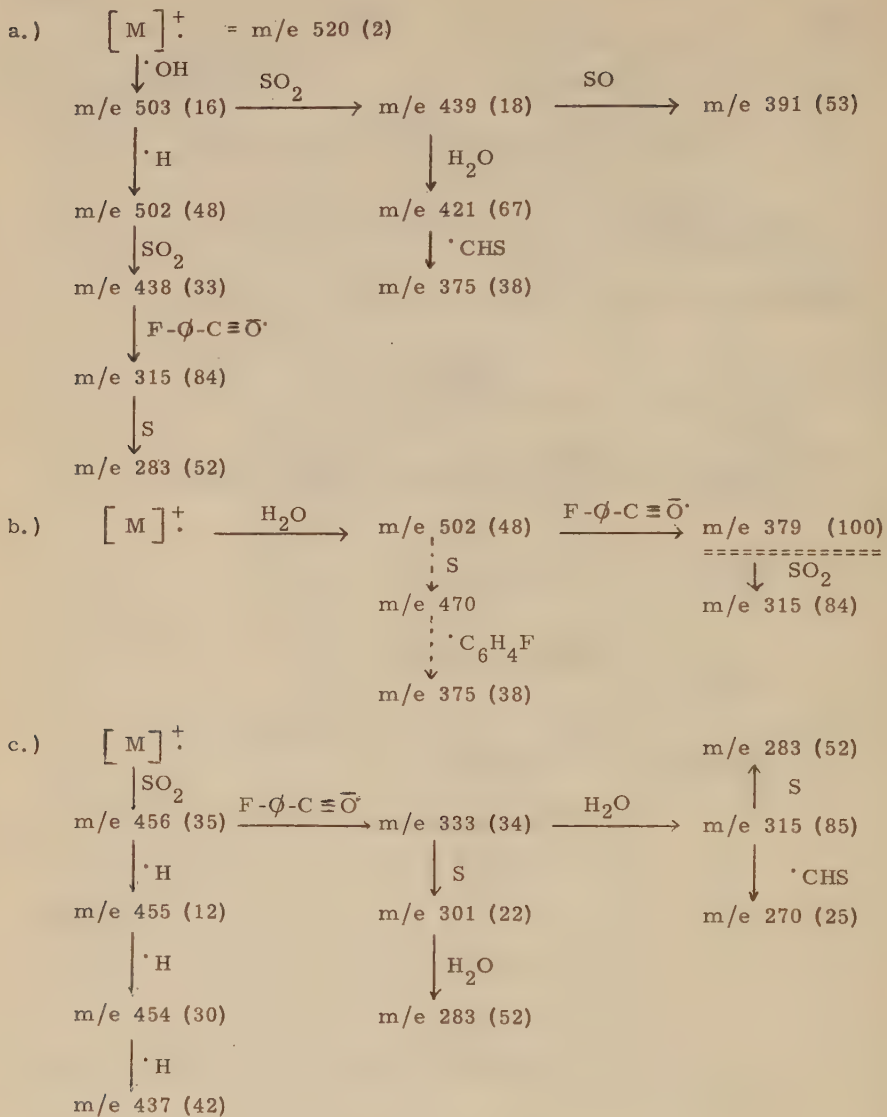
(Forts. Schema 6)



Übergang $315 \longrightarrow 297 : m^*$ gef.: 280 ; ber.: 280,0

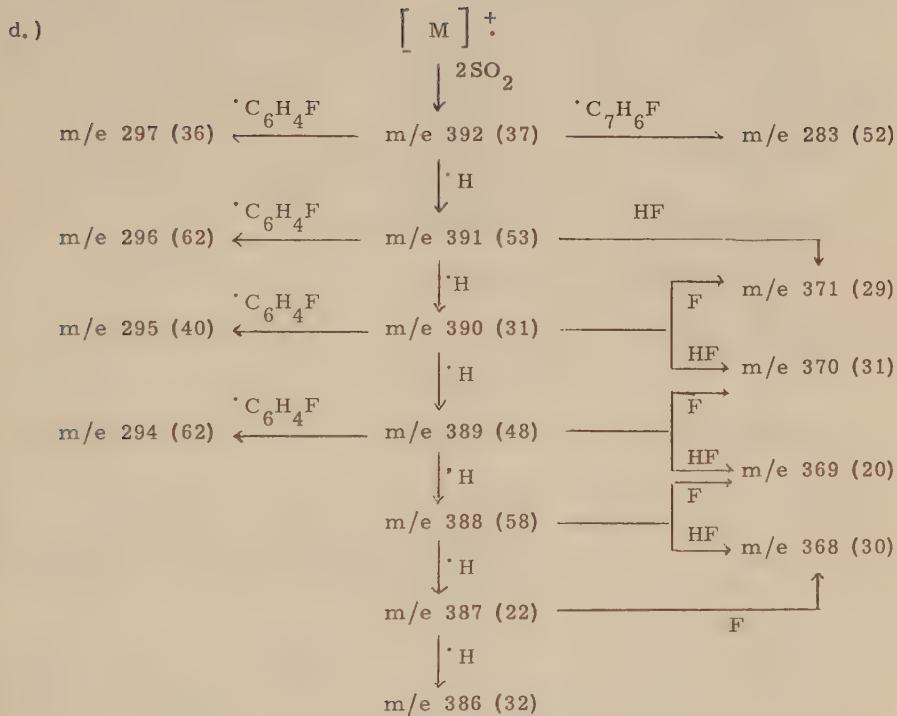


Schema 7 : Fragmentierung von 2d-A

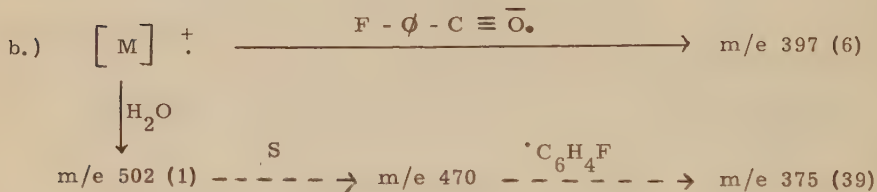
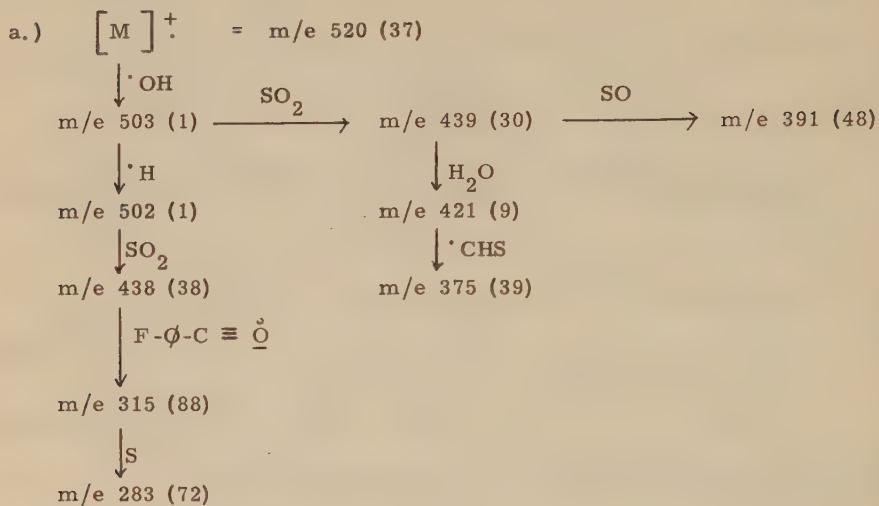


(Fortsetzung siehe Seite 52)

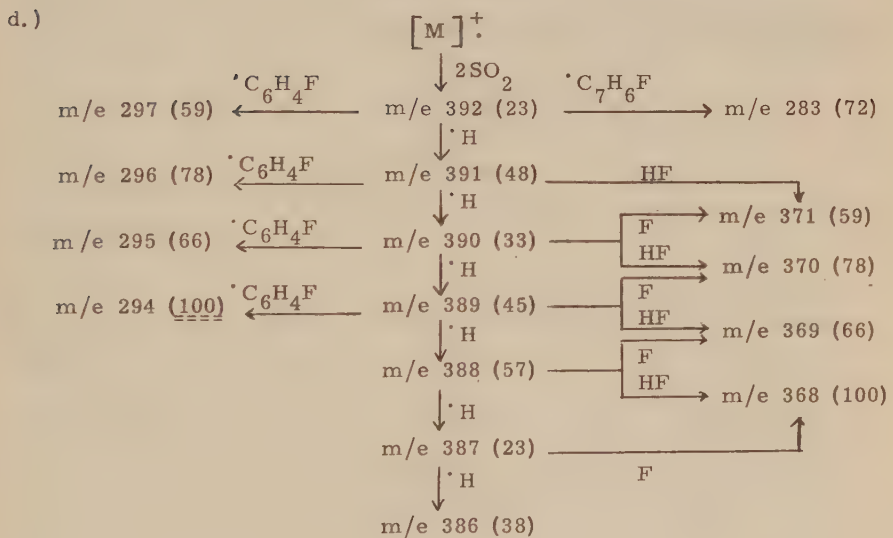
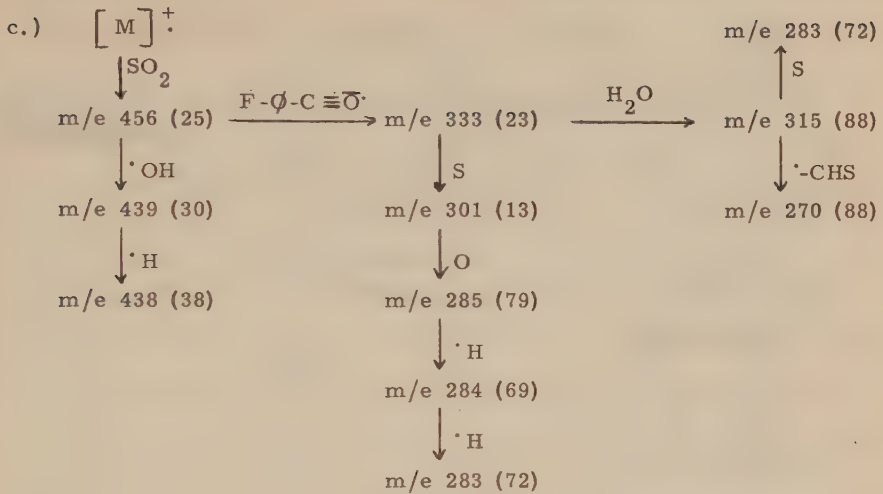
(Forts. Schema 7)



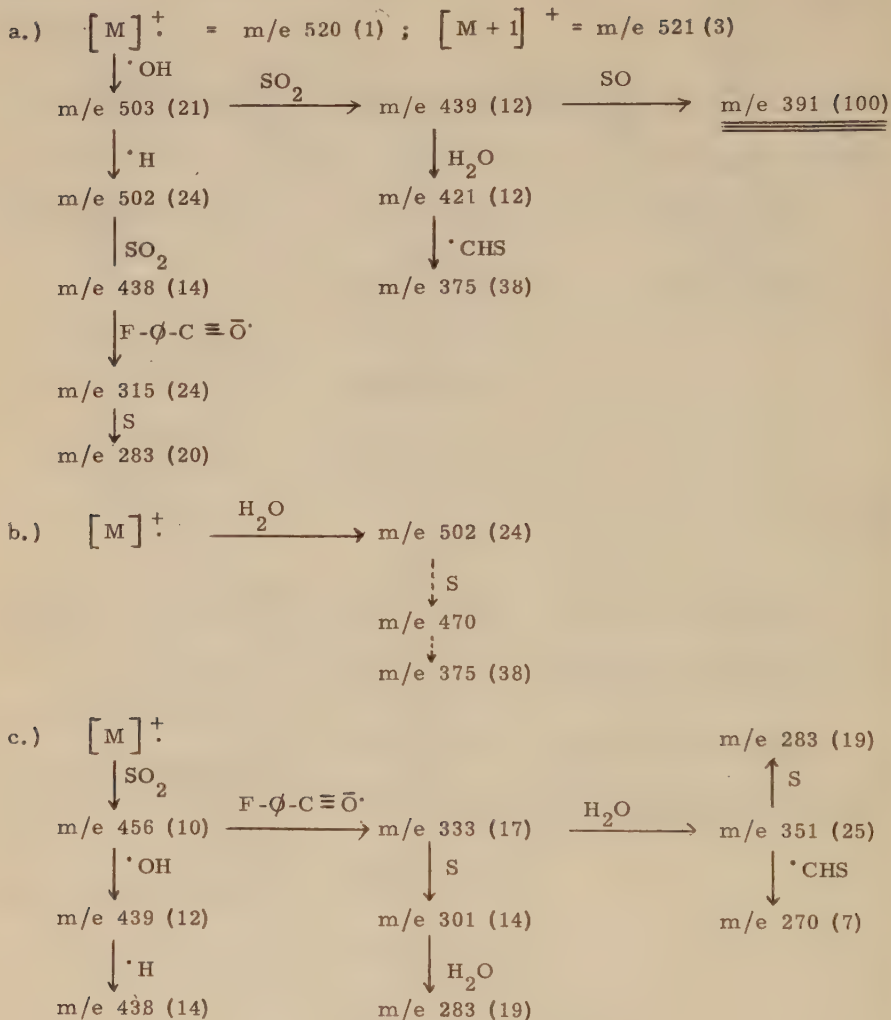
Schema 8 : Fragmentierung von 2d-B



(Forts. Schema 8)



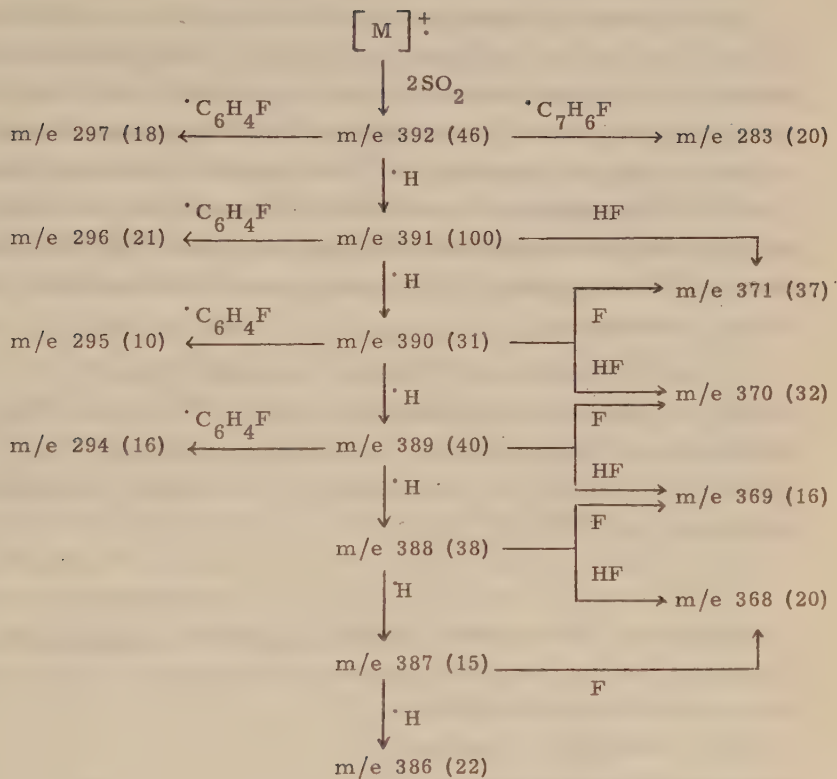
Schema 9 : Fragmentierung von 2d-C



Fortsetzung siehe Seite 56

(Forts. Schema 9)

d.)

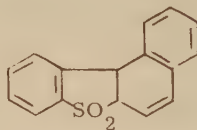


VIII. Chemische Abbauprobungen

Zum Nachweis möglicher Doppelbindungen in den Photodimeren wurde versucht, diese katalytisch zu hydrieren, um an der Wasserstoffaufnahme eine Aussage über ihre Anzahl zu erhalten. Es wurden Ansätze bei Normaldruck und bei 3 Atmosphären in Dimethylformamid mit Wasserstoff und K u h n - Katalysator ⁵³⁾ durchgeführt, sowie bei Normaldruck mit PtO₂ in Spiritus und in Eisessig. Es wurde dünnstschichtchromatographisch keinerlei Veränderung der Ausgangsprodukte festgestellt, beim Bestrahlungsprodukt 2d auch keine etwaige Enthalo-genisierung durch PtO₂/H₂ in Eisessig.

Bei dem photodimeren N-Methyl-2-pyridon, einem C₈-Cycloaddukt, war die Hydrierung erfolgreich verlaufen ³²⁾. Bei dem Versuch, die Doppelbindungen des dimeren β -Methoxy-naphthalins mit Pt/H₂ in Methanol zu hydrieren, war eine Spaltung in das monomere Ausgangsprodukt eingetreten ³³⁾.

W. D a v i e s und F. C. J a m e s ⁴⁾ hatten beim photodimeren Thionaphthen-1,1-dioxid beim Erhitzen in siedendem Dibutylphthalat eine Abspaltung von SO₂ festgestellt und als Reaktionsprodukt 10,11-Dihydro-9-thia-3,4-benzofluoren-9,9-dioxid erhalten. Unter gleichen Bedingungen trat beim Bestrahlungsprodukt 1c keinerlei Reaktion ein. Desgleichen führten die oxydativen Abbauprobungen mit Kaliumpermanganat in Aceton oder in Natronlauge zu keinem Ergebnis, ebenso der Reduktionsversuch der Sulfongruppen zum Sulfid mit Zinkstaub in Eisessig-HCl, was hier insbesondere auf die Unlöslichkeit des Ausgangsprodukts in Eisessig-HCl zurückzuführen war.



Die Entschwefelung von Sulfonen mit Raney-Nickel ist in der Literatur zahlreich beschrieben, eine Zusammenfassung geben G. R. Pettit

und E.E. van Tamelen ⁵⁴⁾. Es wurde erhofft, aus dem Bestrahlungsprodukt 1d durch Entschwefelung 1,2,3,4-Tetraphenyl-cyclobutan zu erhalten und somit den Beweis für eine Cyclobutangrundstruktur der Dimeren zu erbringen. W. Davies und F.C. James ⁴⁾ hatten beim photodimeren Thionaphthen-1,1-dioxid mit Raney-Nickel in Äthanol-Aceton einen Abbau bis zum Äthylbenzol erhalten; der von ihnen als Grundstruktur postulierte Cyclobutanring war dabei aufgespalten worden. Unter gleichen Bedingungen wurde beim Bestrahlungsprodukt 1d keinerlei Reaktion erhalten. Auch ein Lösungsmittelwechsel zu Phenol-NaOH oder Dioxan-Aceton brachte kein Ergebnis. Dagegen entstand beim Entschwefeln von 1d mit Raney-Nickel in Spiritus-NaOH 1,2-Diphenyl-äthan; auch hier war eine Ringaufspaltung des Cyclobutanringes eingetreten. Da 1,2-Diphenyl-äthan auch aus der unter gleichen Bedingungen durchgeführten Entschwefelung von 2,3-Dihydro-2-phenyl-thionaphthen-1,1-dioxid (19) als Reaktionsendprodukt erhalten wurde, war nicht mehr zu entscheiden, ob erst eine Entschwefelung und danach eine Ringspaltung eintrat, oder ob die Entschwefelung erst am bereits rückgespaltenen Produkt einsetzte.

IX. Zur Kinetik der Dimerisation

Charakteristisch und auffällig waren die allen Photodimeren gemeinsamen thermischen und photolytischen Rückspaltungen; bei der dünn-schichtchromatographischen Untersuchung ließ sich im Muster der Spaltprodukte stets monomeres Ausgangsprodukt identifizieren. Die Photolyse erfolgte so rasch, daß z. B. bei der Aufnahme der UV-Spektren der Photodimeren für jeden Meßwert die Lösung erneuert werden mußte und der einzelne Meßwert nicht zur Kontrolle nachgemessen werden konnte. Solche Rückspaltungen wurden in der Literatur in zahlreichen Fällen beobachtet, dabei waren die Strukturen der Photodimeren völlig unterschiedlich (30, 55, 56, 57, 58, 59, 60).

Auf Grund der photolytischen Rückspaltung der Dimeren in die monomeren Ausgangsprodukte wurde für die Reaktion ein Photogleichgewicht $M + M \rightleftharpoons D$ angenommen, wie es besonders für das Thymin^{60, 61)} und die Orotsäure⁵⁹⁾ gefunden wurde.

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante der Dimerisation erfolgte durch Messung der zeitlichen Änderung der UV-Absorption bei 380 nm des monomeren 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-1, 1-dioxids (2c) nach der Bestrahlung in methanolischen Lösungen in den Konzentrationen von 10^{-3} und 5×10^{-4} Mol/Liter. Die Bestrahlung erfolgte in üblicher Weise durch Geräteglas mit Licht ab 300 nm, hauptsächlich über 350 nm.

Die Bestimmung der Reaktionsordnung^{62, 63)} erfolgte auf zwei Methoden:

- 1.) Es wurde die Bestrahlungszeit $\tau_{1/2}$ bestimmt, bei der sich die Hälfte des Ausgangsstoffes mit der Konzentration c_0 umgesetzt hatte. Diese Halbwertszeit ist bei der Reaktionsordnung n umgekehrt proportional der $(n-1)$ -ten Potenz der Anfangskonzentration, d. h. bei einer für die Dimerisation erwarteten Reaktion zweiter Ordnung umgekehrt proportional der Anfangskonzentration:

$$\tau_{1/2} \sim \frac{1}{c_0} \quad ; \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0}$$

2.) Auf graphischem Wege wurde ein Diagramm mit den Koordinaten $(c_0 - x)^{-1}$ und τ aufgestellt, wobei x die Konzentration des zur Zeit τ umgesetzten Ausgangsstoffes bedeutet (Abb. 17); für eine Reaktion zweiter Ordnung ist eine resultierende Gerade Bedingung.

Theoretische Grundlage für die Methoden 1.) und 2.) ist die allgemeine Beziehung ^{62, 63)}:

$$\frac{dx}{d\tau} = k \cdot (c_0 - x)^2$$

Die Integration liefert:

$$\int_0^x \frac{dx}{(c_0 - x)^2} = k \cdot \int_0^{\tau} d\tau$$

und:

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{c_0 - x} - \frac{1}{c_0} \right)$$

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{c_0 (c_0 - x)}$$

Bei der Photodimerisation von 2c wurde eine Gleichgewichtskonstante $k \approx 10^3 \text{ sec}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Liter}$ und für eine Ausgangskonzentration von $10^{-3} \text{ Mol/Liter}$ eine Halbwertszeit von $\tau_{1/2} \approx 48 \text{ sec}$ gefunden. Die Vergleichswerte aus der Literatur ^{59, 61)} ergaben beim Thymin eine Halbwertszeit von etwa 540 sec. bei gleicher Ausgangskonzentration und für die Orotsäure, bei ebenfalls gleicher Ausgangskonzentration, eine Halbwertszeit von ca. 110 sec. Das ungefähre Verhältnis der Halbwertszeiten 10^{-3} molarer Lösungen von 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (2c) in Methanol zu Orotsäure in Wasser und zu Thymin in Eis betrug: 1 : 2 : 11.

Abb. 16 : Zeitliche Abnahme der Konzentration von monomerem 2c
beim Bestrahlen methanolischer Lösungen der Konzentrationen
 $c_0 = 5 \times 10^{-4}$ Mol/Liter (I) und $c_0 = 10^{-3}$ Mol/Liter (II)

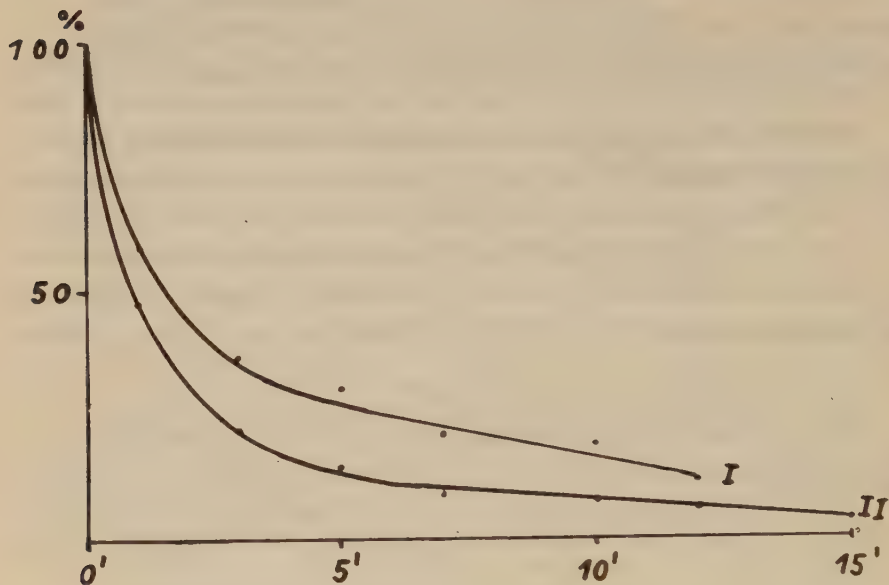
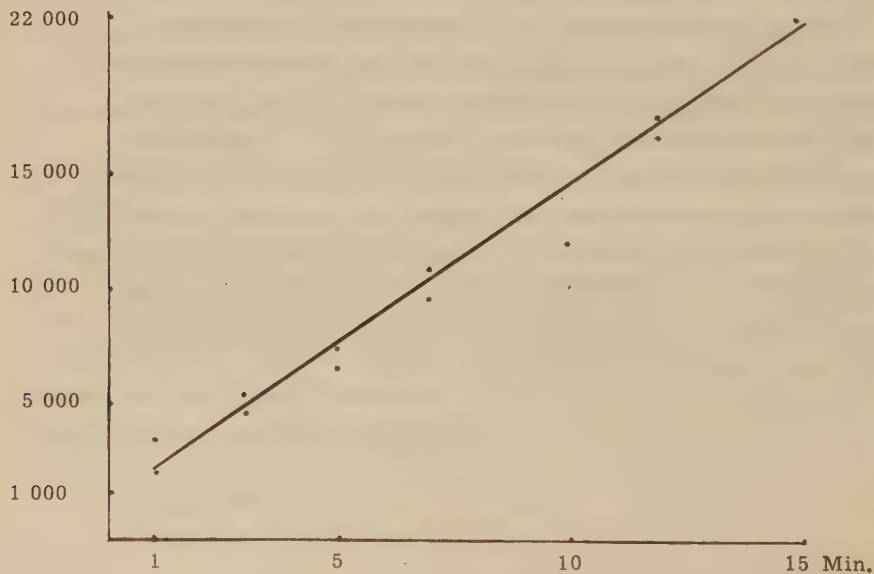


Abb. 17 : Graphische Bestimmung der Reaktionsordnung;
Ordinate: $(c_0 - x)^{-1}$; Abszisse: Bestrahlungszeit τ



X. Vorschlag möglicher Reaktionsmechanismen:

Nach der von R. Steinmetz ²⁵⁾ aufgestellten Zusammenfassung der denkbaren Mechanismen der photochemischen Cycloaddition von Olefinen standen für 2-Aryl-thionaphthen-1,1-dioxide mit ihrer relativ schnell ablaufenden Dimerisationsreaktion folgende zwei Möglichkeiten zur Auswahl: (Schema 10):

I.) Die Reaktion eines angeregten Monomeren (S_1^0) mit einem nicht angeregten über einen Triplettzustand (T_1) wie im Falle des Isophorons ⁵⁰⁾, wobei die Isomerenbildung theoretisch über ein oder zwei angeregte Zustände des Monomeren erfolgen kann;

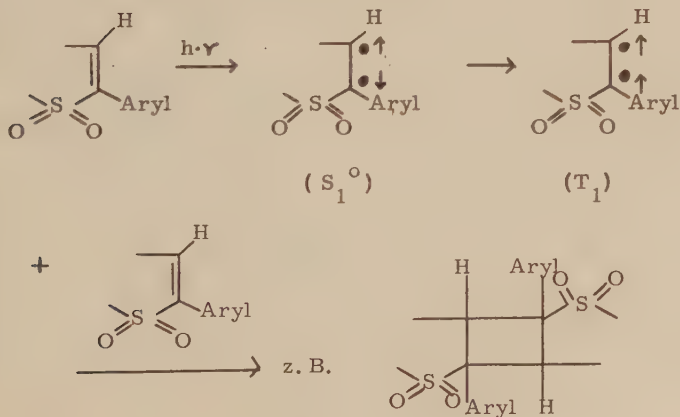
oder :

II.) die Bildung eines "CHARGE-TRANSFER" - Komplexes aus zwei Monomeren. Unter Einwirkung des Lichtes kann daraufhin der $2\pi - 2\sigma$ - Übergang zum Cyclobutan sowohl direkt eintreten als auch zweistufig über ein Biradikal als Zwischenstufe ablaufen.

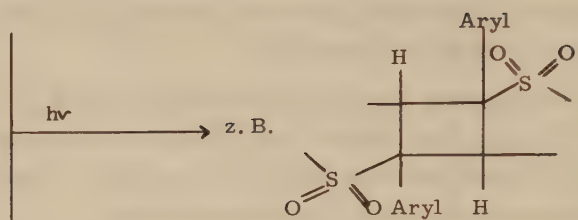
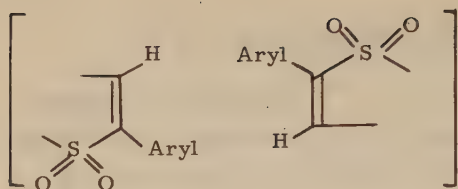
Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten konnte nicht getroffen werden, da hierüber keine Untersuchungen durchgeführt wurden.

Schema 10 : Zwei Mechanismen der photochemischen C_4 -Cycloaddition:

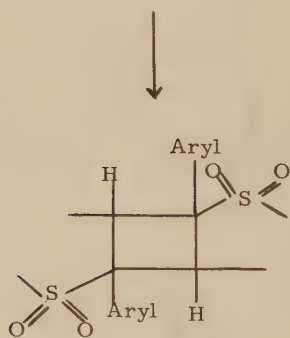
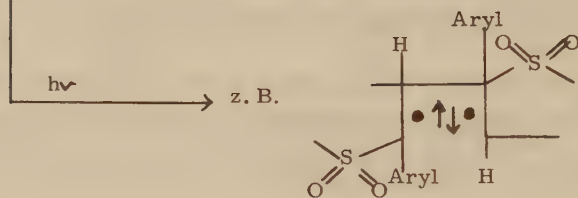
I.)



II.)



oder



Die UV-Absorptionsspektren wurden in Methanol mit dem ZEISS-Spektralphotometer PMQ II gemessen.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte in KBr-Preßlingen mit dem Infracord 137 der Firma PERKIN-ELMER, wofür ich Fr. Dr. G. Volz danke. Die Aufnahmen der IR-Spektren mit dem BECKMAN-Spektrophotometer IR 12 und dem LEITZ-Doppelstrahlgerät 86 mit NaCl-Prisma im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg verdanke ich Herrn Univ.-Doz. Dr. H. H o f m a n n.

Für die mit dem CH 4 - Gerät der Firma VARIAN-ATLAS erhaltenen Massenspektren und die verständnisvolle Diskussion danke ich Herrn Dr. A. H a a g, Institut für Organische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg.

Für die mit dem 60 MHz-Gerät der Firma JEOL, Tokio, im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg erhaltenen ^1H -NMR-Spektren und deren Diskussion danke ich Herrn Univ.-Doz. Dr. H. H o f m a n n. Als Lösungsmittel dienten Pyridin- d_5 , Aceton- d_6 und Dimethylsulfoxid- d_6 , sowie als innerer Standard TMS.

Für die Aufnahme des 100 MHz ^1H -NMR-Spektrums in CDCl_3 und die Aufnahmen der ^{13}C -H-NMR-Spektren mit dem VARIAN-c-1024 im Laboratorium der Firma VARIAN in Zürich bin ich Herrn Dr. U. Scheidegger ganz besonders verbunden, ebenso wie für die wertvolle Interpretation.

Schließlich danke ich Herrn Professor Dr. H. B r u n e für Diskussionen von NMR-Spektren.

EXPERIMENTELLER TEIL

A. Beschreibung der Geräte und Materialien.

Die Elementaranalysen wurden bei A. Bernhardt, Mülheim/Ruhr, oder bei Dr. F. und E. Pascher, Bonn, ausgeführt. Zu ihrer Berechnung lag die Atomgewichtstabelle mit dem Wert für C = 12,011 zugrunde.

Die Brombestimmungen erfolgten potentiometrisch nach einem vorangegangenen Aufschluß mit Natrium und absolutem Alkohol nach Stepanow-Bacon⁶⁴⁾. Zur Anzeige der Potentialänderung bei der Titration mit n/10-Silbernitratlösung als Maßlösung wurde das Universal pH-Meter 22 der Fa. RADIOMETER, Kopenhagen, verwandt. Als Meßelektrode diente ein blankes Silberblech und als Bezugselektrode eine gesättigte Kalomелеlektrode.

Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert, zu ihrer Bestimmung diente ein Kupferblock nach Lindström. Für die Schmelzpunkte aller monomeren Ausgangssubstanzen wurde ein bis 360°C anzeigendes Thermometer verwendet, für die nur unter sich vergleichbaren Schmelzpunkte aller Dimeren ein bis 600°C anzeigendes Thermometer.

Die Analysenproben wurden 24 Stunden im Vakuum in einer Trockenspistole über P₂O₅ getrocknet. Als Heizflüssigkeit diente Wasser bei den monomeren Ausgangsprodukten und Glykol Sdp.₇₆₀ : 197,5°C bei den Dimeren.

Zum Eindampfen im Vakuum wurde ein BÜCHI-ROTAVAPOR R verwendet, dessen Wasserbadtemperatur wahlweise 20 bis 80°C betrug.

Als Magnetrührer wurde der Magnetrührer Type RCH der Fa. JANKE & KUNKEL, Staufen i. Breisgau, verwendet. Dieses Gerät war ausgestattet mit wahlweise zwei Heizstufen von 500 und 250 Watt; jede Heizstufe war wiederum durch eine Stufenregelung von 1 = schwach bis 10 = stark unterteilt. Der Rührmotor für den jeweiligen in verschiedenen Größen von 1 bis 5 cm Länge verwendeten, teflonverkleideten Rührmagneten war stufenlos regulierbar von 80 bis 800 UpM.

Die Halbmikroschüttelente gehörte zu der Hydrierapparatur der Fa. E. BÜHLER, Tübingen. Durch eine Heizmanschette, deren Leistung über einen stufenlosen Regelwiderstand wahlweise gesteuert werden konnte, war eine Beheizung während der Hydrierung möglich. Zum Schutze gegen Lichteinwirkung war die gesamte Ente mit Tesa-Kreppband der Fa. BEIERSDORF AG, Hamburg, verklebt worden.

Die Hydrierungen unter Druck wurden mit der PARR-Apparatur der Fa. PARR-INSTRUMENT-COMPANY, Inc., Moline, Illinois, durchgeführt; der angewandte Druck betrug umgerechnet ca. 3 Atmosphären.

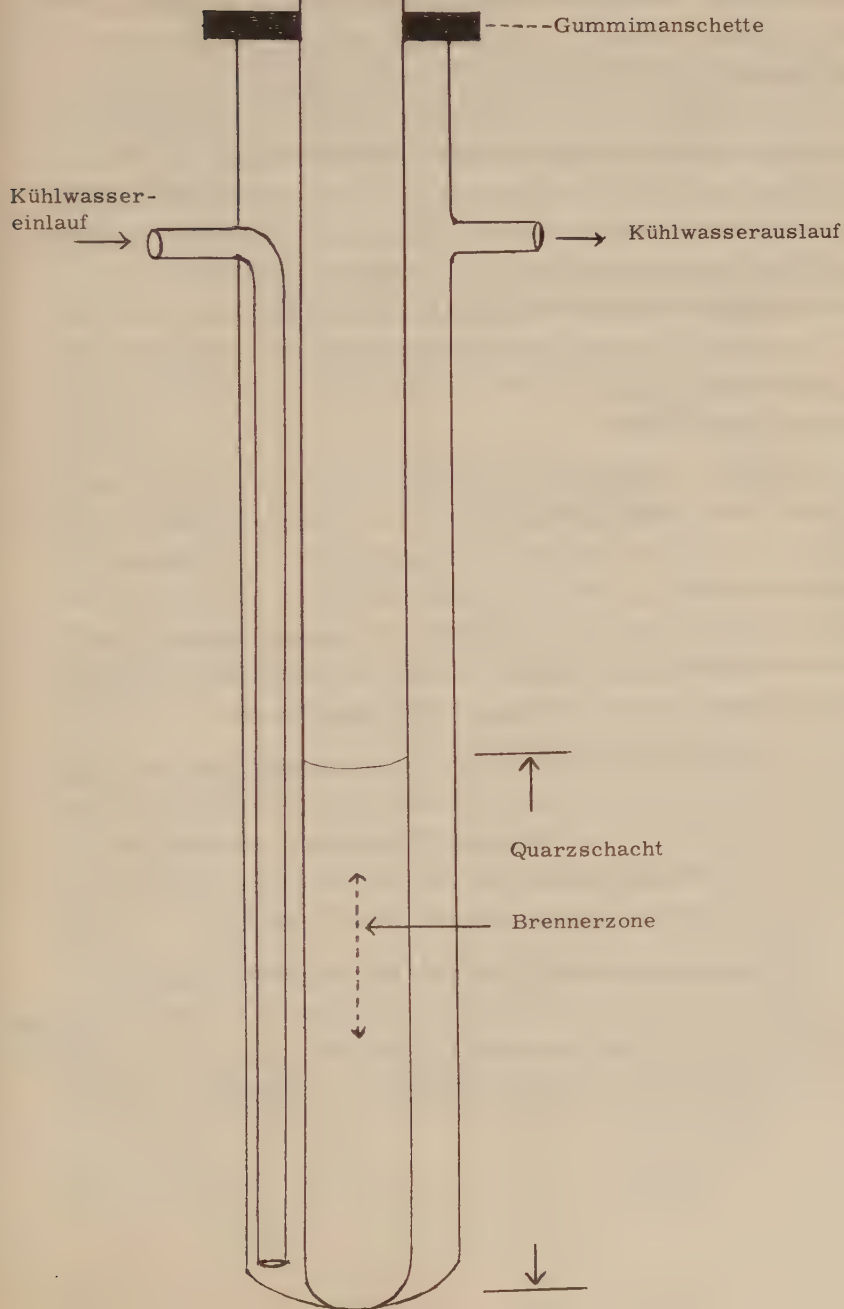
Photodimerisationsapparatur (Abb. 18): Zur Photodimerisation wurde die Labortauchlampe S 81 ⁵⁾ der QUARZLAMPEN-GESELLSCHAFT HANAU (Länge 27 cm, $\varnothing$ 2 cm, Spektralbereich 250 bis 579 nm) verwendet, in deren unteren Teil, dem sog. "Quarzschaft" (Länge 10 cm) sich der eigentliche Brenner befand. Die Hg-Dampflampe S 81 wurde in ein zylindrisches Kühlmantelgefäß von der Höhe 23,5 cm und der lichten Weite von 3,5 cm aus 2 mm starkem Gerätéglass getaucht. Die Eintauchtiefe betrug entsprechend 23,5 cm. Die Kühlung erfolgte durch strömen- des Leitungswasser. Die Zu- und Ableitungs-Oliven für das Kühlwasser befanden sich am Kühlmantelgefäß in einer Höhe von 20 cm. Im Inneren des Gefäßes verlief von der Zuleitungsolive eine Glasverbindung von 5 mm $\varnothing$ bis auf den Boden. Diese Kombination von Tauchlampe und Kühlmantelgefäß wurde wiederum in das eigentliche Reaktionsgefäß, das die Lösung des monomeren Ausgangsproduktes enthielt, eingetaucht. Während

der Bestrahlung wurde mit einem Rührmagneten in dem Reaktionsgefäß, welches auf einen Magnetrührer gestellt wurde, gerührt; gleichzeitig wurde mit einer Kapillare ein schwacher Stickstoffstrom durch die Lösung hindurchgeleitet. Als Reaktionsgefäße wurden wahlweise zwei verschiedene Glaszylinder von je 19 cm Höhe und einer lichten Weite von 5 cm oder 8 cm verwendet. Die Füllvolumina betrugen hierbei 150 oder 650 ml.

Bei der Bestimmung der Dimerisationsgeschwindigkeit wurde eine 1 cm Quarzküvette in Höhe des Brenners unmittelbar an das Kühlmantelgefäß gestellt und bestrahlt.

Wegen der Rückspaltung der Dimeren im Tageslicht wurden alle Arbeitsgänge mit Ausnahme der eigentlichen Dimerisation, der photolytischen Rückspaltungen auf den Dünnschichtplatten und der Molekulargewichtsbestimmungen in einem Dunkellabor unter Rotlicht (40 W-Birnen der Fa. PHILIPS mit roter Innenglasur) durchgeführt.

Abb. 18 : Labortauchlampe S 81
(Maßstab 1 : 1)
mit Kühlmantelgefäß aus
Geräteglas d = 2 mm.



Zur Erkennung der Flecke der Photodimeren auf den Dünnschichtplatten diente die ANALYSENQUARZLAMPE S 500 der QUARZLAMPEN-GESELLSCHAFT HANAU ; es wurde in der Regel jeweils 30 Minuten in einem Abstand von 25 cm vom eigentlichen Brenner bestrahlt. Die ungefilterte Strahlung der Lampe mit Wellenlängen bis zu 150 nm abwärts reichte aus, um fluoreszierende Spaltprodukte zu erzeugen, die auf der Platte durch Vorschalten eines Dunkelfilters, welches nur Strahlung ab 320 nm durchließ, erkennbar wurden. Desgleichen wurde zur Betrachtung unter dem UV-Licht das Fluotest Gerät "ORIGINAL HANAU" der Quarzlampengesellschaft herangezogen mit dem kurzwelligen UV-Licht der Wellenlänge 254 nm des Niederdruckbrenners Typ NN 8/30 L oder dem langwelligen UV-Licht der Wellenlänge 360 nm des Niederdruckbrenners Typ NN 15/30.

Eine dritte, generell für alle Photodimeren anwendbare Methode, die Flecke auf den Dünnschichtplatten sichtbar zu machen, bestand darin, daß die Platten nach dem Entfernen des Laufmittels ca. 10 Minuten im Trockenschrank bei ca. 200°C vorgeheizt wurden und nach dem Herausnehmen sofort mit einer 0,5 %igen Kaliumpermanganat-Lösung in konzentrierter Schwefelsäure besprüht wurden. Man erhielt weiße Flecke auf braun-grünem Untergrund, die längere Zeit haltbar waren.

Zur Dünnschichtchromatographie wurde als Sorptionsmittel in allen Fällen, bei denen im Textteil keine besondere Angabe erfolgte, Kieselgel G n. S t a h l (E. MERCK AG, Darmstadt) verwendet, außerdem noch Aluminiumoxid WOELM neutral (M. WOELM, Eschwege) und MN-Cellulose-Pulver 300 G (MACHEREY, NAGEL & CO., Düren).

Die Säulenchromatographie erfolgte an Aluminiumoxid neutral, stand. n. B r o c k m a n n (E. MERCK AG, Darmstadt) oder Aluminiumoxid basisch GIULINI Aktivitätsstufe I (GIULINI G.m.b.H., Ludwigs-hafen) oder Aluminiumoxid basisch WOELM zur Chromatographie

Aktivitätsstufe I (M. WOELM, Eschwege). Es wurden Säulen von 20 cm Länge und 2,5 cm $\varnothing$ verwendet.

Als KUHN-Katalysator ⁵³⁾ verwendete man den K u h n - Katalysator der Firma DEGUSSA mit 5 % Palladium auf Bariumsulfat.

Als Celite diente CELITE 503 der JOHNS-MANVILLE Intern. Corp., New York.

B. Darstellung der Substanzen

1. ω - Halogen-acetophenone

ω - Brom-4-methoxy-acetophenon 16, 65):

In einem 1-Liter-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler und CaCl_2 -Rohr sowie KPG-Rührer und Tropftrichter, wurden unter Rühren und Kühlen im Eisbad 75 g (0,5 Mol) 4-Methoxy-acetophenon in 175 ml wasserfreiem Äther gelöst und 1,5 g wasserfreies Aluminiumchlorid hinzugegeben und langsam 80 g (500 mMol) Brom eingetropft. Das entstehende HBr und der Äther wurden alsdann mit einem Luftstrom (Kompressor) vertrieben. Es resultierte ein rotes Öl, welches auch nach 2 Tagen nicht zur Kristallisation zu bringen war und deshalb als Rohprodukt zur nächsten Reaktionsstufe eingesetzt wurde. (Schmp. Lit.: 73° 65)).

4-Fluor- ω -chlor-acetophenon 17):

In einem 1-Liter-Dreihalskolben, ausgestattet mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit CaCl_2 -Rohr, wurden unter Rühren ca. 235 g wasserfreies Aluminiumchlorid (1,75 Mol) in 350 ml Schwefelkohlenstoff suspendiert. Dazu goß man 67 g (700 mMol) Fluorbenzol und tropfte innerhalb von 30 min 78 g (700 mMol) Chlor-acetylchlorid ein, wobei der Kolben mit Eis gekühlt wurde. Anschließend wurde 2 Stunden im Wasserbad unter Rückfluß gekocht, der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Kolbenrückstand mit ca. 500 ml konzentrierter Salzsäure und Eis zersetzt. Nach dem Erkalten wurde fünfmal mit je 250 ml Benzol ausgeschüttelt; die vereinigten Benzollösungen wurden zweimal mit ca. 300 ml 2n NaOH und dreimal mit etwa der gleichen Menge Wasser ausgewaschen. Danach erhitzte man die abgetrennte organische Phase etwa 5 bis 10 min unter Rühren auf dem Magnetrührer, wobei man einige Spatelspitzen feinkörniges, neutrales Aluminiumoxid zusetzte, filtrierte

heiß und zog das Benzol ab. Man erhielt 102 g (84 % d. Th.) Rohprodukt vom Schmelzpunkt 47-49°C (Lit. 49°C)¹⁷⁾.

2. Aryl-arylacyl-sulfide

Phenyl-phenacyl-sulfid (1a)^{11, 13)}:

88 g (800 mMol) Thiophenol wurden in einem 2-Liter-Einhalskolben zusammen mit 52 g (930 mMol) KOH in 240 ml Methanol gelöst. Parallel dazu wurden als zweite Lösung unter leichtem Erwärmen 124 g (800 mMol) ω -Chloracetophenon in der zehnfachen Menge Methanol gelöst. Beide Lösungen wurden im Eis-Kochsalz-Gemisch auf unter 5°C abgekühlt und danach langsam unter heftigem Umschwenken und weiterer Kühlung die zweite Lösung zu der ersten gegeben. Anschließend blieb das Gemisch noch eine Stunde bei Raumtemperatur stehen und wurde dann auf dem Wasserbad ca. 45 min am Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren von etwas über 1 Liter Methanol wurde der zähflüssige Rückstand sofort mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt. Aus dem sich abscheidenden, gelben Öl kristallisierte über Nacht im Eisschrank gelbliches Phenyl-phenacyl-sulfid aus, welches abgenutscht und mit Wasser nachgewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 179,5 g (98 % d. Th.); der Schmelzpunkt lag bei 50-52°C (Lit. 52-53°C).

Phenyl-(4-fluor-phenacyl)-sulfid (2a)

In einem 1-Liter-Rundkolben wurden 20 g (500 mMol) NaOH in 25 ml Wasser gelöst, 100 ml Methanol und anschließend 44 g (410 mMol) Thiophenol hinzugefügt. Zu dieser im Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlten Lösung wurde eine ebenso gekühlte Lösung von 71 g (410 mMol) 4-Fluor-

ω -chlor-acetophenon in 400 ml Methanol langsam unter Umschwenken gegeben und anschließend unter Rückfluß-Kühlung noch 1 Stunde auf dem Heizpilz am leichten Sieden gehalten. Daraufhin wurden ca. 300 ml Methanol abdestilliert und der Rückstand mit 200 ml Wasser versetzt und der gesamte Ansatz in ein 1-Liter-Becherglas umgefüllt und über Nacht im Eisschrank stengelassen. Das entstandene Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und zum Trocknen auf Tonteller ausgestrichen. Man erhielt 76 g (75,5 % d. Th.) gelbliches Rohprodukt, von dem eine Teilprobe aus Methanol-Wasser unter Zusatz von etwas Aktivkohle umgelöst wurde und bei der Dünnschichtchromatographie mit dem Fließmittel Methanol-Chloroform-Wasser (95 + 5 + 10) nach dem Besprühen der entwickelten Platte mit einer 0,04 %igen, wässrigen Fluorescein-Natriumlösung und Räuchern mit Bromdämpfen einen weißen Fleck auf rosa Grund mit einem R_f -Wert von 0,7 ergab.

Phenyl-(4-methoxy-phenacyl)-sulfid (3a) ^{9, 18)}:

In einem 1-Liter-Rundkolben wurden 15 g (370 mMol) NaOH in 20 ml Wasser gelöst und 100 ml Methanol und 33 g (300 mMol) Thiophenol hinzugefügt. Diese Lösung wurde im Eis-Kochsalz-Gemisch abgekühlt und eine ebenso gekühlte Lösung von 64 g (280 mMol) 4-Methoxy- ω -brom-acetophenon (öliges Rohprodukt) in 300 ml Methanol langsam hinzugegeben. Man erwärmte vorsichtig auf dem Wasserbad und erhitzte eine Stunde unter Rückfluß zum schwachen Sieden. Anschließend wurden 300 ml Methanol abdestilliert, zum Rückstand unter Umschwenken 200 ml Wasser gegeben und der ganze Ansatz in einem 1-Liter-Becherglas über Nacht im Eisschrank stengelassen. Nach dem Abdekantieren der überstehenden Flüssigkeit wurde das braune, pastenartige Rohprodukt auf Tontellern ausgestrichen und 24 Stunden lang an der Luft getrocknet. Man erhielt 35 g (27 % d. Th.) festes Produkt, welches zur Weiterverarbeitung direkt eingesetzt wurde.

Phenyl-(3-brom-phenacyl)-sulfid (4a)

25 g (450 mMol) KOH wurden in einem 1-Liter-Becherglas in 100 ml Methanol unter Zugabe von 33,5 ml (390 mMol) Thiophenol gelöst und im Eis-Kochsalz-Gemisch auf unter Null Grad abgekühlt. Anschließend wurde vorsichtig eine ebenso gekühlte Lösung von 100 g (390 mMol) m, ω -Dibrom-acetophenon (Rohprodukt) in 500 ml Methanol portionsweise hinzugegeben. Nach drei Stunden im Eisbad wurde der entstandene Niederschlag abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen und auf Tontellern getrocknet. Die Ausbeute betrug 48,5 g (39 % d. Th.). Eine kleine Menge wurde aus Methanol unter Zusatz von etwas Aktivkohle umgelöst; man erhielt einen Schmelzpunkt von 87-89^oC.

(3-Methyl-phenyl)-(4'-fluor-phenacyl)-sulfid (5a)

In einem 1-Liter-Rundkolben wurden 30 g (750 mMol) NaOH in 40 ml Wasser gelöst und 200 ml Methanol und 72 g (580 mMol) m-Thio-kresol hinzugegeben. Im Eis-Kochsalz-Gemisch wurde die Lösung abgekühlt, langsam eine ebenso abgekühlte Lösung von 100 g (580 mMol) 4-Fluor- ω -chlor-acetophenon hinzugegeben und anschließend im Wasserbad eine Stunde unter Rückfluß am schwachen Sieden gehalten. Danach wurden ca. 400 ml Methanol wieder abdestilliert, der Rückstand mit ca. 300 ml Wasser versetzt und über Nacht in einem 1-Liter-Becherglas im Eisschrank stengelassen. Der relativ hart gewordene Kristallbrei wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen, mechanisch zerkleinert, auf Filterpapier vorgetrocknet und zuletzt auf Tontellern ausgestrichen. Nach 5-6 Stunden erhielt man so 102 g (67,5 % d. Th.) Rohprodukt, welches direkt zur Weiterverarbeitung eingesetzt wurde.

3. 2-Aryl-thionaphthene2-Phenyl-thionaphthen (1b) 8, 9, 10, 11, 13):

16 g (70 mMol) Phenyl-phenacyl-sulfid (1a) (Rohprodukt) wurden in 15 ml Chlorbenzol gelöst. In einem 250-ml-Dreihalskolben mit aufgesetztem KPG-Rührer, Kontaktthermometer und Rückflußkühler mit gebogenem Stopfen und CaCl_2 -Rohr wurden ca. 23,5 g (175 mMol) wasserfreies Aluminiumchlorid in 43 ml Chlorbenzol unter Rühren bis auf etwa 70°C auf dem Heizpilz erwärmt. Dann wurde der Rückflußkühler vorübergehend durch einen Normalschliff-Tropftrichter ersetzt und durch diesen langsam die Phenyl-phenacyl-sulfid-lösung hinzugegeben, wobei die Innentemperatur des Ansatzes nicht über 95°C steigen durfte. Anschließend wurde die Mischung 2 1/4 Stunden unter kräftigem Rühren zwischen 85 und 95°C am Rückfluß gehalten. Nach dem Abkühlen goß man unmittelbar am Abzugsschacht den Ansatz vorsichtig in eine Mischung von 350 ml konzentrierter Salzsäure und 250 ml Wasser ein. Nach abgeklungener Reaktion wurde das ganze Gemisch zur Entfernung des Chlorbenzols einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Der entstandene, in Wasser unlösliche, gelblich-braune Rückstand wurde abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Rohausbeute betrug 14 g (95 % d. Th.) mit einem Schmelzpunkt von $154-158^\circ\text{C}$. Nach dem Umlösen aus der doppelten Menge Glykolmonomethyläther erhielt man 11 g (75 % d. Th.) gelbliches Produkt vom Schmelzpunkt $172-175^\circ\text{C}$ (Lit. $174-175^\circ\text{C}$) ¹³⁾.

2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen (2b) ¹³⁾:

76 g (310 mMol) Phenyl-(4'-fluor-phenacyl)-sulfid (2a) (Rohprodukt) wurden in 300 ml Chlorbenzol gelöst. In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit CaCl_2 -Rohr wurden 150 g (1,12 Mol) wasserfreies Aluminiumchlorid in 100 ml

Chlorbenzol suspendiert. Anschließend wurde die Chlorbenzollösung von 2a langsam hinzugetropft; danach der Tropftrichter gegen ein über ein Relais geschaltetes Kontaktthermometer mit Gummistopfen ausgetauscht und der Ansatz zwei Stunden mit einem Heizpilz auf 90°C Innentemperatur erhitzt. Der erkaltete Ansatz wurde in einem 2-Liter-Becherglas unmittelbar am Abzugsschacht mit ca. 1 l konzentrierter Salzsäure und Eis zersetzt und nach dem Abklingen der Reaktion und Abkühlen dreimal mit insgesamt 3-4 Litern Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit ca. 1 Liter konzentrierter Salzsäure und dreimal mit ca. 1 Liter Wasser ausgewaschen und danach auf dem Magnetrührer mit etwa je 10 g neutralem Aluminiumoxid und wasserfreiem Natriumsulfat unter Rühren erhitzt und heiß filtriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer bis zum Beginn einer Trübung eingeengt. Jetzt wurden noch einige ml heißes Chloroform hinzugegeben, so daß gerade wieder eine klare Lösung entstanden war, welche über Nacht zur Auskristallisation gebracht wurde. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit Benzol gewaschen, getrocknet und aus Benzol/Kohle umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 20 g. Aus der Chloroform-Chlorbenzol-Mutterlauge wurden durch erneute Einengung und zweimalige Umkristallisation des nun ausgefallenen Produktes aus Benzol/Kohle noch 12 g gewonnen. Die Gesamtausbeute betrug somit 32 g (45 % d. Th.) mit einem Schmelzpunkt von $184\text{-}185^{\circ}\text{C}$ (Lit. $184\text{-}185,5^{\circ}\text{C}$).

Die Dünnschichtchromatographie ergab mit dem Fließmittel Petroläther - Chlorbenzol (95 + 5) und Besprühen mit Fluorescein-Natrium-Lösung einen Fleck bei $R_f = 0,7$.

2-(4'-Methoxy-phenyl)-thionaphthen (3b) ^{9, 18)}:

35 g (136 mMol) Phenyl-(4-methoxy-phenacyl)-sulfid (3a) wurden in 300 ml Chlorbenzol gelöst. In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit CaCl_2 -Rohr und Tropftrichter wurden 60 g (450 mMol) wasserfreies Aluminiumchlorid in 100 ml Chlorbenzol eingerührt und anschließend langsam die Lösung des Phenyl-(4'-methoxy-phenacyl)-sulfids hinzugetropft. Mit einem Heizpilz wurde 2 Stunden auf 90°C unter Rühren erhitzt, wobei die Temperaturkonstanz durch ein Kontaktthermometer mit Gummistopfen erreicht wurde, welches in die Lösung tauchte und über ein Relais geschaltet war. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz mit 300 ml Wasser und 100 ml konzentrierter Salzsäure zersetzt und im Schütteltrichter mit 500 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroform-Chlorbenzol-Phase wurde abgetrennt und die Wasserphase noch zweimal mit je 500 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroform-Chlorbenzol-Auszüge wurden dreimal mit etwa 1 Liter Wasser gewaschen und unter Zusatz von ca. 20 g CaCl_2 und 10 g neutralem Aluminiumoxid auf dem Magnetrührer unter Rühren erhitzt und heiß filtriert. Das Filtrat wurde stark eingengt und abgekühlt, das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus Benzol/Kohle umgelöst. Man erhielt 200 mg weißes Produkt vom Schmelzpunkt $190-192^\circ\text{C}$ (Lit. $193-194^\circ\text{C}$) ⁹⁾. Die Oxydation zum 1,1-Dioxid mit 0,2 ml (1,8 mMol) 30 %igem H_2O_2 in 5 ml Eisessig ergab zwar 40 mg eines grün-fluoreszierenden Produktes, aber wegen der zu geringen Ausbeute von 0,6 % d. Th. beim Ringschluß zum Thionaphthen wurde von dieser Darstellungsmethode Abstand genommen.

2-(3'-Brom-phenyl)-thionaphthen (4b)

37 g (120 mMol) Phenyl-(3-brom-phenacyl)-sulfid (4a) (Rohprodukt) wurden in 300 ml Chlorbenzol gelöst. Diese Lösung wurde unter Rühren langsam zu einer Suspension von 72 g (540 mMol) wasserfreiem Aluminiumchlorid in 200 ml Chlorbenzol in einem 2-Liter-Dreihalskolben, ausgestattet mit Tropftrichter, KPG-Rührer und Rückflußkühler mit CaCl_2 -Rohr zugetropft. Danach wurde der Tropftrichter gegen ein Kontaktthermometer mit Gummistopfen ausgetauscht, welches in die Suspension eintauchte und an ein Relais mit einem Heizpilz angeschlossen war. Während zwei Stunden wurde unter Rühren eine Innentemperatur von 70°C eingehalten. Nach dem Erkalten wurde der Ansatz in einem 5-Liter-Becherglas mit ca. 1 Liter konzentrierter Salzsäure und Eis zersetzt, die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt und mit etwa 1 Liter 0,2 n Sodalösung und anschließend dreimal mit ca. 1 Liter Wasser neutral gewaschen. Nach der Filtration der organischen Phase über Na_2SO_4 sicc. wurde das Chlorbenzol am Rotationsverdampfer vollständig abgezogen und der Rückstand auf Tontellern getrocknet. Die Ausbeute betrug 30 g (87 % d. Th.) mit dem Schmelzpunkt $130-132^\circ$. Aus Methanol/Kohle umgelöst, konnte der Schmelzpunkt auf $133-135^\circ\text{C}$ erhöht werden.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrS}$ (289,21)

1,156 mg Substanz

Ber.: C 58,14 %

Gef.: C 58,02 %

H 3,14 %

H 3,14 %

Brombestimmung: Einwaage: 302,4 mg

Verbrauch: 10,64 ml n/10 Silbernitratlösung,

F=0,991

Ber.: 27,63 % Br

Gef.: 27,49 % Br

6-Methyl-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphten (5b)

72 g (277 mMol) (2-Methyl-phenyl)-(4'-fluor-phenacyl)-sulfid (5a) wurden in 250 ml Chlorbenzol gelöst. Unter Rühren wurden ca. 120 g (900 mMol) wasserfreies Aluminiumchlorid in 100 ml Chlorbenzol in einem 1-Liter-Dreihalskolben suspendiert. Der Dreihalskolben war mit einem KPG-Rührer, einem Rückflußkühler mit gebogenem Stopfen und CaCl_2 -Rohr sowie einem Tropftrichter ausgestattet. Die Sulfid-Lösung wurde langsam zugetropft und danach an Stelle des Tropftrichters ein Kontaktthermometer, welches mit einem durchbohrten Gummistopfen versehen war und in den Ansatz eintauchte, eingesetzt. Ein Relais steuerte einen Heizpilz über das Kontakt-Thermometer so, daß während der 2 Stunden starken Rührens dauernd eine Temperatur von ca. 90° eingehalten wurde. Die erkaltete Suspension wurde mit derselben eines Parallelansatzes von 130 g (500 mMol) 5a, 235 g AlCl_3 (1,75 Mol) und insgesamt 750 ml Chlorbenzol vereinigt, gemeinsam mit ca. 2,5 Litern conc. HCl und Eis zersetzt und dreimal mit insgesamt ca. 5 Litern Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ca. 2 Litern conc. HCl und zweimal mit ca. 2 Litern heißem Wasser ausgewaschen, mit ca. je 10 g CaCl_2 und neutralem Aluminiumoxid unter Zugabe von etwas Aktivkohle auf dem Magnetrührer unter starkem Rühren zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und am Rotationsverdampfer soweit eingeeengt, daß die noch heiße Lösung gerade klar blieb. Diese wurde nach dem Erkalten über Nacht in die Eistruhe gestellt. Der ausgefallene Kristallbrei wurde abgesaugt, mit etwas Chloroform gewaschen und getrocknet. Die Chlorbenzol-Chloroform-Mutterlauge wurde mit dem Wasch-Chloroform vereinigt, stark eingeeengt und anschließend erneut zur Kristallisation gebracht. Die Gesamtausbeute betrug 66 g (35 % d. Th.), davon wurden 62 g weiterverarbeitet und die restlichen 4 g aus Benzol und neutralem Aluminiumoxid umgelöst. Man erhielt 3 g rein weißes Produkt, welches bei $216-217^\circ\text{C}$ schmolz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{FS}$	(MG : 242,32) Ber. :	C 74,35 %	H 4,58 %
	Gef. :	C 74,50 %	H 4,65 %

2-(4'-Hydroxy-phenyl)-thionaphthen (6b) 20):

10 g (44 mMol) 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen (2b) wurden mit 20 g Kalium-tert. Butylat (subl.) und 100 ml Dimethylsulfoxyd in einem 250 ml Jodzahlkolben 28 Stunden bei 100°C im Trockenschrank gehalten. Zu Beginn trat bereits in der Kälte eine intensiv blaue Fluoreszenz auf. Nach der Reaktionszeit wurde der Ansatz in 500 ml 2n H₂SO₄ eingerührt und nach dem Erkalten mit ungefähr 1 Liter Äther ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, der Äther abgezogen und der Rückstand mit 500 ml 2n NaOH ausgekocht und heiß filtriert. Das entstandene Phenol war nur in heißer Lauge löslich und fiel beim Erkalten sofort wieder aus. Das Filtrat wurde mit 2n H₂SO₄ angesäuert, das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach zweimaligem Umlösen aus Benzol/Kohle wurden 3,9 g (39 % d. Th.) mit dem Schmelzpunkt 233-235°C (Lit. 230-232°C) erhalten.

2-(4'-Benzyloxy-phenyl)-thionaphthen (7b)

11,3 g (50 mMol) 2-(4'-Hydroxy-phenyl)-thionaphthen (6b) wurden in einem 500 ml Enghals-Erlenmeyer-Kolben auf dem Magnetrührer mit einer Lösung von 4 g (100 mMol) NaOH in 250 ml Aethanol und 50 ml Wasser unter Rühren erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden war. Anschließend wurden mit einer Meßpipette tropfenweise 7,2 ml (62,5 mMol) Benzylchlorid vorsichtig zugegeben (Schäumen!). Nach einigen Minuten begann eine darauffolgend immer stärker werdende Fällung eines weißen Produktes. Nach etwa 20 Minuten wurde der ganze Ansatz in etwa 500 ml Wasser eingegossen und noch etwa 30 Minuten unter Rühren am Sieden gehalten. Der ausgefallene Niederschlag wurde eine Stunde zum Abkühlen stehengelassen, dann abgenutscht und solange mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser neutral reagierte. Anschließend wurde die Substanz getrocknet. Man erhielt eine Rohausbeute von 13,5 g (85,3 %

d. Th.) mit dem Schmelzpunkt $190-192^{\circ}\text{C}$. Das Rohprodukt war zur Weiterverarbeitung geeignet.

Zur Analyse wurde aus Benzol unter Zusatz von etwas neutralem Aluminium-oxid und etwas Kohle umgelöst. Die erhaltenen Kristalle hatten einen Schmelzpunkt von $203-205^{\circ}\text{C}$.

Auf der Dünnschichtplatte mit dem Fließmittel Benzol-Eisessig (90 + 10) zeigte die Substanz nach dem Besprühen mit 0,04 %iger, wässeriger Natriumfluorescein-Lösung und Betrachten im UV einen Fleck bei $R_f = 0,96$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{OS}$	(MG : 316,42)	Ber. :	C 79,71 %	H 5,10 %
		Gef. :	C 79,04 %	H 5,16 %

2-(4'-Benzoyloxy-phenyl)-thionaphthen (8b)

5 g (22,2 mMol) 2-(4'-Hydroxy-phenyl)-thionaphthen (6b) wurden in 50 ml Pyridin in einem 200 ml Erlenmeyer-Kolben unter Rühren mit einem Rührmagneten gelöst, wobei man den Erlenmeyerkolben in eine Glasschale mit einer Eis-Kochsalz-Mischung stellte und diese auf einen Magnetrührer. 2,56 ml (22,2 mMol) Pyridin wurden tropfenweise mit einer Meßpipette hinzugegeben und der Ansatz 2 Stunden in dem Kältebad gerührt. Anschließend wurde der Kolben bei Raumtemperatur über Nacht stehengelassen, es kristallisierten 1,6 g Substanz aus, diese wurden abfiltriert, mit wenig Pyridin gewaschen und getrocknet. Das Filtrat wurde mit der Pyridinwaschlösung vereinigt und mit soviel Wasser versetzt, bis nach längerem Stehenlassen nichts mehr bei erneuter Wasserzugabe ausfiel (ca. insgesamt 1,5 Liter Wasser). Daraufhin wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug hierbei 4 g Rohprodukt; die Gesamtausbeute war 5,6 g (77 % d. Th.). Das Rohprodukt wurde gleich weiterverarbeitet. Eine kleine Teilmenge wurde zur Analyse zweimal aus Pyridin umgelöst; Fp. $208-209^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$	(MG : 330,4)	Ber. :	C 76,34 %	H 4,27 %
0,982 mg Substanz		Gef. :	C 76,31 %	H 4,24 %

2-(4'-Acetoxy-phenyl)-thionaphthen (9b)

1 g (4,4 mMol) 2-(4'-Hydroxy-phenyl)-thionaphthen (6b), 1 ml Pyridin und 10 ml Essigsäureanhydrid wurden in einem 100 ml Erlenmeyer-Kölbchen 14 Stunden am Steigrohr zum schwachen Sieden erhitzt. Der Ansatz wurde anschließend in ca. 200 ml 2n HCl eingegossen und das ausgefallene Reaktionsprodukt abgenutscht und mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Man erhielt 1,2 g (100 % d.Th.) Rohprodukt; nach zweimaligem Umlösen einer kleinen Menge davon aus Eisessig ergab sich ein Schmelzpunkt von 216-218°C.

2-(4'-Brommethyl-phenyl)-thionaphthen 14)

36,6 g (150 mMol) 2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen wurden mit 53,4 g (300 mMol) N-Bromsuccinimid in einer Reibschale fein verrieben. Das Gemenge wurde mit 600 ml CCl_4 in einen 1-Liter Rundkolben mit Dimroth-Kühler überführt und der Ansatz unter Zugabe von 0,5 g Dibenzoylperoxid auf dem Heizpilz zum Sieden erhitzt. Nach 10 Minuten wurden nochmals 0,5 g Dibenzoylperoxid hinzugegeben und bis zu einer Gesamtzeit von 30 Minuten erhitzt. Danach wurde sogleich über einen Heißwassertrichter mit Faltenfilter filtriert und mit heißem CCl_4 nachgewaschen. Das Filtrat wurde nach dem Abkühlen über Nacht im Eisschrank stengelassen. Der ausgefallene Kristallbrei wurde abgenutscht und getrocknet. Die Rohausbeute betrug 42 g (92,5 % d.Th.). Eine kleine Teilmenge davon wurde zweimal aus CCl_4 /Kohle umgelöst und ergab einen Schmelzpunkt von 170-174°C. (Fp Lit. 169-175°C).

2-(4'-Formyl-phenyl)-thionaphthen 14)

42 g (138 mMol) 2-(4'-Brommethyl-phenyl)-thionaphthen wurden mit 25,8 g (185 mMol) Hexamethylentetramin in 700 ml Chloroform in einem 1-Liter-Rundkolben auf dem Heizpilz 25 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das ausgefallene, weiße Produkt heiß über eine vorgeheizte Nutsche abgesaugt, mit wenig heißem Chloroform nachgewaschen und getrocknet. Das Filtrat wurde nach dem Abkühlen einige Stunden zur Kristallisation in Eis gestellt und das ausgefallene Produkt ebenfalls abgesaugt und getrocknet. Die Gesamtausbeute betrug 41,5 g (68 % d. Th.) an Urotropinsalz mit einem Zersetzungspunkt von 211-213°C. Diese 41,5 g (93,6 mMol) wurden in einem 1-Liter-Rundkolben unter Rückfluß-Kühlung mit 500 ml 65 %iger Essigsäure 2 Stunden auf dem Heizpilz gekocht. Das ausgefallene Produkt wurde nach dem völligen Erkalten abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf Tontellern getrocknet. Man erhielt 21,5 g Rohprodukt (96,5 % d. Th.). Aus Eisessig wurde umgelöst, der Schmelzpunkt betrug 172-177°C (Lit. 175-180°C).

Auf der Dünnschichtplatte erhielt man mit dem Fließmittel Benzol-Aceton (95 + 5) unter dem UV einen Fleck bei $R_f = 0,9$.

4. 2-Aryl-thionaphthen-1,1-dioxide

2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxid (1c) ^{11, 13)}

15 g (71,5 mMol) 2-Phenyl-thionaphthen (1b) wurden in einem 500 ml Erlenmeyerkolben mit 75 ml Eisessig zum Sieden erhitzt und vorsichtig tropfenweise unter Umschwenken 18 ml (160 mMol) 30 %iges H_2O_2 hinzugegeben, wobei zunächst ein gelblich-weißer, voluminöser Niederschlag ausfiel. Man kochte ca. 20 min, bis eine vollständig klare Lösung entstanden war, anschließend wurden 350 ml Wasser hinzugegeben. Nach 15 Minuten wurde scharf abgesaugt und der Niederschlag mit wenig Methanol digeriert und aus 150 ml Eisessig-Kohle umgelöst. Die über Nacht auskristallisierten Nadeln wurden nochmals aus Eisessig umgelöst. Die Mutterlauge wurde eingeengt und ebenfalls zur Kristallisation gebracht; die erhaltenen Kristalle wurden dann zweimal aus Eisessig - Kohle umgelöst. Die Rohausbeute vor der Kristallisation betrug insgesamt 14,5 g (86 % d. Th.), die Reinausbeute betrug 8,5 g (50 % d. Th.); der Schmelzpunkt lag bei 177-178°C. (Lit. 174-175°C). Zur Hochreinigung wurden 1,000 g Substanz in 450 ml Benzol gelöst und über eine Säule mit 25 g neutralem Aluminiumoxid gegeben und das Eluat unter dem Luftzug des Abzuges eingeengt; der Ausbeuteverlust betrug 2,6 % der ursprünglichen Einwaage.

Die Dünnschichtchromatographie mit dem Fließmittel Benzol - Eisessig (95 + 5) lieferte einen im UV fluoreszierenden Fleck bei $R_f = 0,7$.

2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (2c) ¹³⁾

9,12 g (40 mMol) 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen (2b) wurden mit 50 ml Eisessig und 9,9 ml (88 mMol) 30 %igem H_2O_2 zum Sieden erhitzt und noch ca. 10 min weiter dabei belassen, bis sich eine

klare Lösung gebildet hatte. Daraufhin wurde etwas Aktivkohle hinzugegeben und heiß filtriert und über Nacht auskristallisieren lassen. Man erhielt 6,5 g (62,5 % d. Th.) gelbliches Produkt, welches in Benzol gelöst und über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid gegeben wurde. Das Eluat wurde unter dem Luftzug des Abzuges bis zur Trockene eingeeengt; das entstandene, farblose Produkt hatte einen Schmelzpunkt von 168-169°C (Lit. 171-172,5°C) und gab bei der Dünnschichtchromatographie mit dem Fließmittel Chloroform-Petroläther (80 + 20) einen im UV fluoreszierenden Fleck bei $R_f = 0,8$.

0,930 mg Substanz (Mol.-Gew. 260,3)

Gef.: C 65,56 % H 3,59 %

Ber.: C 64,60 % H 3,49 %

2-(4'-Methoxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (3c) ¹⁸⁾

3,5 g (13,5 mMol) 2-(4'-Hydroxy-phenyl)-thionaphthen (6b) wurden mit 25 ml Eisessig und 3,4 ml (30 mMol) 30 %igem H_2O_2 in einem 100 ml Erlenmeyer-Kolben vorsichtig zum Sieden erhitzt und danach noch etwa 10 min weiter, wobei eine Dunkelfärbung der Lösung zu vermeiden war. Anschließend wurde der Ansatz in 300 ml Wasser eingegossen und nach einigen Stunden das ausgefallene Produkt abfiltriert und getrocknet. Das in Methanol gelöste Rohprodukt wurde solange mit Diazomethan in äther. Lösung behandelt, bis keine N_2 -Entwicklung mehr zu beobachten war; dann wurde das Lösungsmittel unter dem Luftzug des Abzuges entfernt, der verbleibende Rückstand getrocknet, in ca. 100 ml Benzol aufgenommen und über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid gegeben. Der Rückstand des bis zur Trockene eingeeengten Eluats schmolz bei 136-138°C (Lit. 138°C ¹⁸⁾). Die Ausbeute betrug 1,1 g (26 % d. Th. bezogen auf 2-(4'-Hydroxy-phenyl)-thionaphthen).

2-(3'-Brom-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (4c)

14,5 g (50 mMol) 2-(3'-Brom-phenyl)-thionaphthen (4b) wurden in 100 ml Eisessig in einem 300 ml Erlenmeyer-Kolben unter Rühren suspendiert und mit 12,4 ml (110 mMol) 30 %igem Wasserstoffperoxid versetzt. Die Mischung wurde zum Sieden erhitzt, und nachdem sich alles gelöst hatte, wurde diese Lösung noch 15 Minuten weiter am schwachen Sieden belassen. Anschließend wurde eine Spatelspitze Kohle hinzugegeben, heiß filtriert und über Nacht auskristallisieren gelassen. Die gelben Kristalle, die abfiltriert und getrocknet wurden, ergaben eine Ausbeute von 10 g (62,5 % d. Th.). Zur weiteren Reinigung wurden die Kristalle fein zermahlen, in ca. 300 ml Benzol unter Zusatz von etwa 10 % Aceton gelöst und über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid gegeben. Das Eluat wurde zur Trockene eingengt und der Rückstand aus Eisessig umgelöst: Fp: 194-196° C.

$C_{14}H_9BrO_2S$ (Mol.-Gew. 321,21)

1,170 mg Substanz	Ber.:	C 52,35 %	H 2,82 %
	Gef.:	C 52,22 %	H 2,80 %

Brombestimmung: Einwaage 272,0 mg Substanz

Verbrauch: 8,3 ml n/10 Silbernitratlösung, F=0,991

Ber.:	Br 24,88 %
Gef.:	Br 24,17 %

6-Methyl-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (5c)

27,4 g (100 mMol) 6-Methyl-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen (5b) wurden in einem 500-ml-Erlenmeyer-Weithalskolben mit 135 ml Eisessig und 25 ml (220 mMol) 30 %igem Wasserstoffperoxid versetzt. Die Suspension wurde unter Rühren auf dem Magnetrührer vorsichtig zum Sieden erhitzt und noch ca. 30 Minuten in diesem Zustand belassen; die ent-

standene klare Lösung wurde unter Zugabe von etwas Aktivkohle heiß filtriert und über Nacht zur Kristallisation stehen gelassen. Man erhielt 12,5 g (46 % d. Th.), die aus Aceton umgelöst kleine, weiße Kristalle mit dem Schmelzpunkt 200-202°C ergaben.

$C_{15}H_{11}FO_2S$ (Mol.-Gew. 274,32)

0,907 mg Substanz

Ber.: C 65,68 % H 4,04 %

Gef.: C 65,84 % H 4,04 %

2-(4'-Hydroxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (6c) ²⁰⁾

3 g (13 mMol) 2-(4'-Hydroxy-phenyl)-thionaphthen (6b) wurden mit 20 ml Eisessig und 3,23 ml (28 mMol) 30 %igem H_2O_2 vorsichtig zum schwachen Sieden erhitzt und bevor sich die Lösung dunkel zu verfärben begann, von der Heizplatte genommen und in 300 ml Wasser eingegossen. Nach dem Erkalten wurde mit ca. insgesamt einem Liter Äther ausgeschüttelt, die organische Phase über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid gegeben und das Eluat zur Trockene eingeeengt. Aus Chlorbenzol umgelöst erhielt man nur 200 mg (5 % d. Th.), da die oben erwähnte Dunkelfärbung der Lösung bereits eingetreten war. Das reine Produkt zeigte einen Schmelzpunkt von 198° - 201°C (Lit. 201-202°C ²⁰⁾).

Die Dünnschichtchromatographie mit dem Fließmittel Benzol-Aceton (90 + 10) ergab einen im UV fluoreszierenden Fleck vom $R_f = 0,4$.

2-(4'-Benzyloxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (7c)

12,65 g (40 mMol) 2-(4'-Benzyloxy-phenyl)-thionaphthen (7b) (Rohprodukt) wurden in einem 500-ml-Erlenmeyerkolben mit 10 ml (88 mMol) 30 %igem H_2O_2 und 150 ml Eisessig unter Rühren etwa 30 Minuten am schwachen Sieden gehalten, anschließend wurde der Ansatz in

ca. 1,5 l Wasser eingegossen. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und getrocknet; man erhielt 3,5 g (25 % d. Th. bezogen auf das rohe Ausgangsprodukt). Davon wurden 3 g zur Dimerisation weiterverarbeitet. Der Rest wurde in Benzol gelöst und über eine Säule gegeben, die mit neutralem Aluminiumoxid beschickt war. Aus dem Eluat erhielt man nach dem Einengen eine weiße Substanz vom Schmelzpunkt 186-187°C. Diese ergab auf der Dünnschichtplatte mit dem Laufmittel Benzol-Chloroform (80 + 20) einen im UV fluoreszierenden Fleck bei $R_f = 0,53$.



Ber.: C 72,39 % H 4,63 %

Die Analyse der Verbindung erfolgte indirekt durch die Analyse seiner Photodimeren (7d):

Gef.: C 71,98 % H 4,37 %

2-(4'-Benzoyloxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (8c)

4 g (12 mMol) 2-(4'-Benzoyloxy-phenyl)-thionaphthen (8b) wurden mit 120 ml Eisessig und 3 ml (26 mMol) 30 %igem H_2O_2 versetzt. Die Mischung wurde unter Rühren auf dem Magnetrührer erhitzt, bis sich alles gelöst hatte. Nach 10 Minuten weiterem schwachem Sieden wurde die heiße Lösung in 1,5 Liter Wasser gegossen und über Nacht stehengelassen. Da sich die Suspension schlecht filtrieren ließ, wurde mit insgesamt ca. 2 Litern Äther im Scheidetrichter dreimal ausgeäthert. Die erhaltene organische Phase wurde mehrmals mit Wasser ausgewaschen, abgetrennt, über Na_2SO_4 sicc. getrocknet und das Lösungsmittel unter dem Luftzug des Abzuges entfernt. Der etwas harzige Rückstand wurde in ca. 150 ml Benzol aufgenommen und über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid gegeben und mit ca. 100 ml Benzol nachgewaschen. Das erhaltene, fluoreszierende Eluat wurde geteilt, ca. 150 ml wurden ohne Isolierung der Substanz zur Photodimerisation direkt eingesetzt; der restliche Teil des

Eluats wurde zur Trockene eingeeengt und der bei 203-204°C schmelzende Rückstand dünnenschichtchromatographisch mit dem Fließmittel Benzol-Eisessig (90 + 10) untersucht; unter dem UV sah man einen fluoreszierenden Fleck bei $R_f = 0,6$. Zur Analyse wurde nochmals aus Aceton umgelöst.

$C_{21}H_{14}O_4S$ (Mol.-Gew. 362,4)

1,054 mg Substanz

Ber.: C 69,60 % H 3,89 %

Gef.: C 69,92 % H 3,76 %

2-(4'-Acetoxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (9c)

1,2 g (4,5 mMol) 2-(4'-Acetoxy-phenyl)-thionaphthen (9b) (Rohprodukt) wurden in 25 ml Eisessig unter Zugabe von 1 ml (9,8 mMol) 30 %igem H_2O_2 etwa 20 min erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden war. Anschließend wurde der Ansatz in 500 ml Wasser eingegossen und nach einigen Stunden das ausgefallene Produkt abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Man erhielt 1,1 g (82 % d. Th.) Rohprodukt, welches in ca. 100 ml Benzol gelöst, über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid gegeben und mit 150 ml Benzol nachgewaschen wurde. Das fluoreszierende Eluat wurde ohne Isolierung der Substanz direkt zur Photodimerisation eingesetzt.

6-Methyl-2-(4'-methyl-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (10c)

4,76 g (20 mMol) 6-Methyl-2-(4'-methyl-phenyl)-thionaphthen wurden in 50 ml Eisessig in einem 200 ml Erlenmeyer-Kolben auf dem Magnetrührer unter Rühren bis zum Sieden erhitzt und vorsichtig tropfenweise 4,99 ml (44 mMol) 30 %iges Wasserstoffperoxid hinzugefügt. Anschließend wurde noch ca. 15 Minuten am schwachen Sieden gehalten, bis eine klare Lösung entstanden war. Diese wurde heiß in etwa 500 ml

Wasser eingegossen und einige Stunden stehengelassen. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig mit Kohle erhielt man 3,7 g (68,5 % d. Th.) gelblich-weiße Substanz mit dem Schmelzpunkt $220-222^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (Mol.-Gew. 270,35)

Ber.: C 71,08 % H 5,22 %

Gef.: C 70,87 % H 5,12 %

2-(3',4'-Dimethyl-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (11c) ¹²⁾

8 g (33,6 mMol) 2-(3',4'-Dimethyl-phenyl)-thionaphthen wurden mit 50 ml Eisessig und 8,4 ml (74 mMol) 30 %igem H_2O_2 in einem 200-ml-Erlenmeyerkolben zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde noch 20 min weiter sieden gelassen und anschließend in 500 ml Wasser eingegossen. Nach einigen Stunden wurde der ausgefallene Niederschlag abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde in Benzol gelöst und über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid gegeben. Das Eluat wurde eingengt, man erhielt einen weißen Rückstand mit dem Schmelzpunkt $175-176^{\circ}\text{C}$ (Lit. $176-177,5^{\circ}\text{C}$ ¹²⁾); die Ausbeute betrug 3,5 g (39 % d. Th.).

Die Dünnschichtchromatographie lieferte mit dem Fließmittel Petroläther - Eisessig - Benzol (90 + 20 + 20) einen im UV fluoreszierenden Fleck bei $R_f = 0,8$.

2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (12c) ¹²⁾

5 g (22,4 mMol) 2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen wurden in einem 200-ml-Erlenmeyerkolben in 25 ml Eisessig unter Rühren suspendiert, zum Sieden erwärmt und vorsichtig tropfenweise 5,3 ml (46,8

mMol) 30 %iges H_2O_2 hinzugegeben. Nach weiteren 10 Minuten Sieden hatte sich alles gelöst; es wurden 200 ml Wasser zugesetzt, nach 15 Minuten abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Durch Umlösen aus Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle erhielt man 3,6 g (63 % d. Th.) gelbliche Kristalle mit dem Schmelzpunkt $160-163^\circ\text{C}$ (Lit. $165-166^\circ\text{C}$ ¹²), die über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid in benzolischer Lösung gegeben wurden.

Die Dünnschichtchromatographie des Eluatrückstandes lieferte mit dem Fließmittel Chloroform-Benzol (60 + 40) einen im UV fluoreszierenden Fleck bei $R_f = 0,6$.

5-Brom-2-(4'-brom-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (13c)

5 g (13 mMol) 5-Brom-2-(4'-brom-phenyl)-thionaphthen ¹⁵) +) wurden in 100 ml Eisessig und 3,23 ml (28,6 mMol) 30 %igem Wasserstoffperoxid unter Rühren ca. 30 Minuten am Sieden gehalten; die klare Lösung wurde unter Zusatz von einer Spatelspitze Aktivkohle heiß filtriert. Über Nacht kristallisierten 3,5 g (67 % d. Th.) gelbe Nadeln aus. Diese wurden nach dem Trocknen in 200 ml Benzol-Aceton (90 + 10) gelöst und über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid gegeben; das Eluat lieferte nach dem Eindunsten einen weißen Rückstand, der nochmals aus Eisessig umgelöst wurde: Fp: $188-190^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2\text{S}$ (Mol.-Gew. 400,12)

1,253 mg Substanz	Ber.:	C 42,03 %	H 2,02 %
	Gef.:	C 41,85 %	H 2,02 %

Brombestimmung: 212,5 mg Einwaage

Verbrauch: 10,58 ml n/10 Silbernitratlösung, $F=0,991$

Ber.:

Br	39,94 %
----	---------

Gef.:

Br	39,44 %
----	---------

+) wofür ich Herrn Dr. H.-H. Misere danke.

6-Fluor-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (14c) ¹³⁾

4,92 g (20 mMol) 6-Fluor-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen wurden auf dem Magnetrührer unter Rühren in 25 ml Eisessig und 5 ml (44 mMol) 30 %iges H₂O₂ ca. 30 Minuten schwach erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden war, diese wurde unter Zusatz von etwas Aktivkohle heiß filtriert und über Nacht zum Auskristallisieren stengelassen. Es wurden 2,8g (57 % d.Th.) gelbe Kristalle gewonnen, die bei 181-183°C schmolzen (Lit. 180,5 - 182,5° ¹³⁾).

2-(4'-Carboxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (15c) ¹⁴⁾

3,2 g (13,5 mMol) 2-(4'-Formyl-phenyl)-thionaphthen wurden auf dem Magnetrührer in einem 1-Liter-Erlenmeyer-Kolben mit 300 ml Eisessig und 32 ml (150 mMol) 40 %iger Peressigsäure erhitzt und eine Stunde am Sieden gehalten und über Nacht erkalten gelassen. Es waren 1,5 g (39 % d.Th.) gelbliches Produkt mit einem Schmelzpunkt von 279-283°C (Lit. 283-285°C ¹⁴⁾) auskristallisiert.

Die Dünnschichtchromatographie mit dem Fließmittel Benzol - Eisessig lieferte einen im UV fluoreszierenden Fleck bei R_f = 0,6 .

5. 2,3-Dihydro-2-aryl-thionaphthen-1,1-dioxide

2,3-Dihydro-2-phenyl-thionaphthen-1,1-dioxid (1g) ¹⁴⁾

5 g (21 mMol) 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxid (1c) wurden in 50 ml Dimethylformamid gelöst und mit 0,5 g K u h n - Katalysator 5 Stunden in der Parr-Hydrier-Apparatur bei ca. 3 Atmosphären hydriert. Nach beendiger Reaktion wurde der Katalysator über Celite abfiltriert, mit etwas DMF nachgewaschen und das Filtrat mit der Waschflüssigkeit vereinigt und mit Wasser bis zur vollständigen Ausfällung des entstandenen Produktes versetzt. Nach einigen Stunden wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Man erhielt 4,5 g (89 % d. Th.) weißes, nicht mehr fluoreszierendes Rohprodukt, welches nach zweimaligem Um-lösen aus Benzol-Kohle einen Schmelzpunkt von 154-156°C aufwies (Lit. desgl. ¹⁴⁾). 1 g ergab auf der mit dem Fließmittel Benzol - Eis-essig (95 + 5) entwickelten, auf 105°C vorgeheizten Platte nach dem Be-sprühen mit einer frisch bereiteten 0,5 %igen KMnO_4 -Lösung in konzen-trierter Schwefelsäure einen hellen Fleck mit einem R_f -Wert von 0,4.

2,3-Dihydro-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (2o)

300 mg (1,15 mMol) 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen (2c) wur-den mit 300 mg K u h n - Katalysator in 50 ml Dimethylformamid 4 Stun-den in der Schüttelente bei Raumtemperatur hydriert. Vom Katalysator wurde über Celite abfiltriert, mit etwas DMF nachgewaschen und das Filtrat mit soviel Wasser versetzt, bis das entstandene Produkt vollständig ausgefallen war. Dieses wurde abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Man erhielt 280 mg (92,5 % d. Th.) Rohprodukt, welches nicht mehr fluoreszierte. Aus Benzol/Kohle umgelöst, erhielt man einen Schmelzpunkt von 183-184°C.

Die Dünnschichtchromatographie erfolgte mit dem Fließmittel Benzol-Eisessig (95 + 5) ; die entwickelte, auf 105°C im Trockenschrank vorgewärmte Platte wurde mit einer frisch bereiteten, 0,5 %igen KMnO_4 -Lösung in konzentrierter Schwefelsäure besprüht; es entstand ein heller Fleck bei $R_f = 0,5$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{FO}_2\text{S}$ (Mol.-Gew. 262,31)

Ber.: C 64,11 % H 4,23 %

Gef.: C 64,32 % H 4,17 %

6. Photodimerisationsversuche

Photodimere 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxide (1d)

1 g (4,1 mMol) 2-Phenyl-thionaphthen-1,1-dioxid (1c) wurde in ca. 500 ml Benzol gelöst und über eine Säule mit 25 g neutralem Aluminiumoxid gegeben und mit Benzol nachgewaschen bis zu einem Gesamt-eluat von 650 ml. Anschließend wurde 2 Stunden mit der Eintauchlampe unter Stickstoffbegasung bestrahlt. Das ausgefallene, farblose Bestrahlungsprodukt wurde abfiltriert, auf dem Filter mit Benzol ausgewaschen, bis das Filtrat keine merkliche Fluoreszenz unter dem Fluotestgerät mehr zeigte, und anschließend getrocknet. Die Ausbeute betrug ca. 500 bis 600 mg (50-60 % d. Th.). Der Ausbeuteverlust an Ausgangsprodukt bei der chromatographischen Reinigung betrug 1 bis 3 %. Die Umkristallisation aus Phthalsäure-diäthylester, Sdp.₇₆₀ 296°C, lieferte farblose Kristalle, die sich bei 374-377°C unter Braunfärbung zersetzten. Da die Substanz beim Umkristallisieren während des Abkühlungsvorganges immer wieder

amorph ausfiel, wurde folgendermaßen verfahren: Die heiße, gesättigte Lösung wurde auf dem Magnetrührer ohne Rührmagneten und ohne Siedesteinchen in der Lösung, aber mit voll laufendem Rührmotor langsam im Zeitraum von 2 bis 3 Stunden von der höchsten Heizstufe (500 W / Schalterstellung 10) auf eine mittlere Heizstufe (250 W / Schalterstellung 8-10) heruntergeschaltet. Die Vibration des Gerätes verhinderte dabei jeglichen Siedeverzug. Während dieser Operation kristallisierten aus der Lösung schöne, farblose Kristalle aus; die noch ca. 150° heiße Lösung wurde jetzt schnell durch Abdekantieren von den Kristallen getrennt. Die Kristalle wurden in Aceton aufgeschlämmt, abfiltriert, mit Aceton ausgewaschen und bei 105° C im Trockenschrank getrocknet. Aus der abdekantierten Lösung fiel beim weiteren Abkühlen sofort das restliche Produkt fast quantitativ amorph aus; der oben beschriebene Vorgang war noch mehrmals wiederholbar.



Mol.-Gew.: Ber.: 484,6

Gef.: 484 (Massenspektrum)

Ber.: C 69,40 % H 4,16 %

Gef.: C 69,57 % H 4,19 %

Photodimere 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxide (2d)

1 g (3,8 mMol) 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (2c) wurde in ca. 500 ml Benzol gelöst und über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid gegeben. Die Säule wurde mit Benzol bis zu einem Gesamt-eluat von 650 ml nachgewaschen. Bei Bestrahlungszeiten von 2 bis 4 Stunden betrugen die Ausbeuten des ausgefallenen Bestrahlungsproduktes 2d nach dem Auswaschen mit Benzol zur Entfernung des fluoreszierenden Monomeren ca. 300 bis 600 mg. Aus verschiedenen Lösungsmitteln wurde umgelöst:

a) Methanol-5 % Trichloräthylen	Fp: 352°C	(Zersetzung)
b) Tetrahydrofuran	Fp: 358-362°C	(Zersetzung)
c) Aceton	Fp: 348°C	(Zersetzung)

$C_{28}H_{18}F_2O_4S_2$ Mol.-Gew.:	Ber.: 520,58	
	Gef.: 561,3	(kryoskop.)
	Gef.: 520	(MS)

0,825 mg Substanz	Ber.:	C 64,60 %	H 3,49 %
	Gef.:	C 64,92 %	H 4,24 %

Photodimere 2-(4'-Methoxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxide (3d)

1 g (3,7 mMol) 2-(4'-Methoxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (3c) wurde in ca. 100 mg Benzol gelöst, über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid gegeben und mit Benzol bis zu einem Gesamteluat von 150 ml nachgewaschen. Dieses wurde 2 Stunden unter Stickstoffbegasung bestrahlt, das ausgefallene Bestrahlungsprodukt 3d wurde abfiltriert, mit Benzol solange ausgewaschen, bis das vom Filter abtropfende Benzol unter dem Fluotestgerät keine merkliche Fluoreszenz mehr zeigte, und getrocknet. Man erhielt ca. 400 mg einer farblosen Substanz, die aus Chloroform-Äthanol umgelöst, sich bei 346-348°C unter Braunfärbung zersetzte.

$C_{30}H_{24}O_6S_2$ (Mol.-Gew. 544,65)

0,971 mg Substanz	Ber.:	C 66,16 %	H 4,44 %
	Gef.:	C 65,15 %	H 4,42 %

Photodimere 2-(3'-Brom-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxide (4d)

8 g (25 mMol) 2-(3'-Brom-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (4c) wurden in 150 ml Benzol gelöst und über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid gegeben. Es wurde mit Benzol bis zu einem Gesamteluat von 150 ml nachgewaschen. Diese Lösung wurde 3 Stunden in der üblichen Weise bestrahlt. Dabei fiel farbloses Bestrahlungsprodukt 4d aus, welches abfiltriert und solange mit Benzol auf dem Filter ausgewaschen wurde, bis die Fluoreszenz im Filtrat verschwunden war. Anschließend wurde aus Pyridin umgelöst; man erhielt kleine, farblose Kristalle, die sich bei 248-250°C unter Braunfärbung zersetzten.

$C_{28}H_{18}Br_2O_4S_2$ (Mol.-Gew. 642,42)

1,317 mg Substanz

Ber.: C 52,35 % H 2,82 %

Gef.: C 54,46 % H 2,98 %

Brombestimmung: Einwaage: 289,5 mg Substanz

Verbrauch: 8,78 ml n/10 Silbernitrat-Lösung, F=0,991

Ber.: Br 24,88 %

Gef.: Br 24,03 %

Photodimere 6-Methyl-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxide (5d)

6,25 g (22,8 mMol) (5c) wurden in 500 ml Benzol gelöst und über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid und mit Benzol bis zu einem Gesamteluat von 650 ml nachgewaschen. Nach einer Bestrahlungszeit von 6 Stunden wurde das ausgefallene Bestrahlungsprodukt 5d abfiltriert, gründlich mit Benzol ausgewaschen und getrocknet; man erhielt ca. 3 g farbloses Produkt, welches sich bei 345-347°C unter Braunfärbung zersetzte.

$C_{30}H_{22}F_2O_2S_2$ (Mol.-Gew. 548,64)

1,325 mg Substanz	Ber.:	C 65,68 %	H 4,04 %
	Gef.:	C 65,43 %	H 4,12 %

Photodimere 2-(4'-Benzyloxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxide (7d)

3 g (8,6 mMol) 2-(4'-Benzyloxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (7c) wurden in ca. 500 ml Benzol gelöst und über eine Säule mit 5 g neutralem Aluminiumoxid und darüber 5 g basischem Aluminiumoxid WOELM gegeben und mit Benzol bis zu einem Gesamteluat von 650 ml nachgewaschen. Es wurde 2 Stunden in der üblichen Weise bestrahlt, das ausgefallene Bestrahlungsprodukt 7d gründlich mit Benzol ausgewaschen und getrocknet. Man erhielt ca. 250 mg farblose Substanz, die aus Pyridin / Glykol (2 : 1) umgelöst wurde und sich bei 302°C unter Braunfärbung zersetzte.

Die Dünnschichtchromatographie lieferte mit dem Fließmittel Benzol-Chloroform (80 + 20) nach der halbstündigen Bestrahlung der entwickelten Platte mit der Analysenquarzlampe einen im UV fluoreszierenden Fleck bei $R_f = 0,1$.

$C_{42}H_{32}O_6S_2$ (Mol.-Gew. 696,85)

Ber.:	C 72,39 %	H 4,63 %
Gef.:	C 71,98 %	H 4,37 %

Photodimere 6-Methyl-2-(4'-methyl-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxide (10d)

1 g (3,7 mMol) 6-Methyl-2-(4'-methyl-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (10c) wurde in etwa 200 ml Benzol gelöst und über eine Säule mit 10 g neutralem Aluminiumoxid gegeben; anschließend wurde die Säule mit Benzol bis zu einem Gesamteluat von 650 ml nachgewaschen. Der Verlust

an 10c bei dieser Reinigungsoperation betrug 0,6 %. Das Eluat wurde 2 Stunden unter Stickstoffbegasung bestrahlt. Es fielen ca. 750 mg farblo- ses Bestrahlungsprodukt 10d aus, welches abfiltriert, mit Benzol zur Entfernung der fluoreszierenden Spuren Ausgangsmaterial gründlich aus- gewaschen und dann getrocknet wurde. Aus Aceton umgelöst erhielt man kleine, farblose Nadeln, die sich bei 352^oC unter Braunfärbung zersetzten.

Die Dünnschichtchromatographie mit dem Fließmittel Chloroform- Benzol (60 + 40) ergab nach der halbstündigen Bestrahlung der entwickel- ten Platte mit der Analysenquarzlampe einen im UV fluoreszierenden Fleck mit einem R_f-Wert von 0,3 .

C₃₂H₂₈O₄S₂ · Mol. -Gew. : Ber. : 540,7

Gef. : 484,3 (kryoskop.)

0,952 mg Substanz

Ber. : C 71,08 %

H 5,22 %

Gef. : C 71,74 %

H 5,19 %

Photodimere 2-(3',4'-Dimethyl-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxide (11d)

1 g (3,7 mMol) 2-(3',4'-Dimethyl-phenyl)-thionaphthen-1,1- dioxid (11c) wurde in 150 ml Benzol gelöst und eine Stunde unter Stick- stoffbegasung bestrahlt. Das ausgefallene Bestrahlungsprodukt 11d wurde abfiltriert und auf dem Filter solange mit Benzol ausgewaschen, bis das abtropfende Filtrat unter dem Fluotestgerät keine Fluoreszenz mehr zeigte. Man erhielt ca. 500 mg farblose Substanz, welche sich bei 360^oC unter Braunfärbung zersetzte.

C₃₂H₂₈O₄S₂ · (Mol. -Gew. 540,7)

1,212 mg Substanz

Ber. : C 71,08 %

H 5,22 %

Gef. : C 70,69 %

H 5,09 %

Photodimere 2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxide (12d)

950 mg (3,9 mMol) 2-(4'-Methyl-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (12c) wurden in ca. 100 ml Benzol gelöst und über eine Säule mit 10 g neutralem Aluminiumoxid gegeben und mit Benzol bis zu einem Gesamteluat von 650 ml nachgewaschen. Nach der Bestrahlungsdauer von 2 Stunden erhielt man ca. 550 mg ausgefallenes, farbloses Bestrahlungsprodukt 12d, das abfiltriert und mit Benzol solange ausgewaschen wurde, bis dieses unter dem Fluotestgerät keine Fluoreszenz mehr zeigte. Aus Chloroform-Aceton umgelöst erhielt man kleine, farblose Nadeln, die sich bei 350°C unter Braunfärbung zersetzten.

Die Dünnschichtchromatographie mit dem Fließmittel Chloroform-Benzol (60 + 40) ergab nach der halbstündigen Bestrahlung der entwickelten Platte mit der Analysenquarzlampe einen im UV fluoreszierenden Fleck bei $R_f = 0,2$.

$C_{30}H_{24}O_4S_2$ (Mol.-Gew. 512,65)

1,173 mg Substanz	Ber.:	C 70,29 %	H 4,72 %
	Gef.:	C 69,36 %	H 4,80 %

Photodimere 5-Brom-2-(4'-brom-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxide (13d)

2 g (5 mMol) 5-Brom-2-(4'-brom-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (13c) wurden in ca. 500 ml Benzol gelöst und über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid gegeben, anschließend wurde mit Benzol bis zu einem Gesamteluat von 650 ml nachgewaschen. Unter Stickstoffbegasung wurde 4 Stunden bestrahlt und danach vom ausgefallenen Bestrahlungsprodukt 13d abfiltriert und dieses auf dem Filter mit Benzol bis zum Verschwinden der Fluoreszenz im Filtrat ausgewaschen und getrocknet. Man erhielt ca. 900 mg farblose Substanz, die sich aus Dimethylformamid umlösen ließ und sich bei 358°C unter Braunfärbung zersetzte.

$C_{28}H_{16}Br_4O_4S_2$ (Mol.-Gew. 800, 23)

1,175 mg Substanz	Ber.:	C 42,03 %	H 2,02 %
	Gef.:	C 42,18 %	H 2,17 %

Brombestimmung: Einwaage: 242,0 mg Substanz

Verbrauch: 11,98 ml n/10 Silbernitratlösung, F=0,991

Ber.: Br 39,94 %

Gef.: Br 39,20 %

Photodimere 6-Fluor-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxide (14d)

1 g (3,6 mMol) 6-Fluor-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (14c) wurde in ca. 200 ml Benzol gelöst und über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid gegeben und diese mit Benzol bis zu einem Gesamteluat von 650 ml ausgewaschen; anschließend wurde unter Stickstoffbegasung 4 Stunden bestrahlt. Das ausgefallene Bestrahlungsprodukt 14d wurde abfiltriert, durch Auswaschen mit Benzol völlig von den anhaftenden Spuren des fluoreszierenden Ausgangsmaterials befreit und getrocknet. Es wurden ca. 700 mg farblose Substanz erhalten; diese lieferte aus Trichloräthylen umgelöst kleine, farblose Kristalle, die sich bei 342°C zersetzten unter Braunfärbung.

$C_{28}H_{16}F_4O_4S_2$ (Mol.-Gew. 556, 57)

1,103 mg Substanz	Ber.:	C 60,43 %	H 2,89 %
	Gef.:	C 58,66 %	H 3,09 %

Photodimere 2-(4'-Carboxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxide (15d)

1 g (3,5 mMol) 2-(4'-Carboxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (15c) wurde unter Rühren mit einem Rührmagneten bei Raumtemperatur in ca. 120 ml Benzol suspendiert und soviel Aceton und Benzol tropfenweise zugegeben, daß gerade 150 ml einer klaren, gesättigten Lösung entstanden. Daraufhin wurde unter Stickstoffbegasung 2 Stunden bestrahlt. Es fielen ca. 300 mg farbloses Bestrahlungsprodukt 15d aus, welches abfiltriert und solange auf dem Filter mit Aceton ausgewaschen wurde, bis das Filtrat unter dem Fluotestgerät keine merkliche Fluoreszenz mehr zeigte. 15d löste sich in heißer, wässriger Lauge unter Gelbfärbung und fiel beim Erkalten wieder farblos aus. Es wurde bei 368°C Sintern beobachtet und ein Zersetzungspunkt von 372°C unter Braunfärbung.

$C_{30}H_{20}O_8S_2$ (Mol.-Gew. 572,6)

0,931 mg Substanz

Ber.: C 62,93 % H 3,52 %

Gef.: C 58,70 % H 3,50 %

Photodimere 2-(4'-Methoxycarbonyl-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxide (16d)

800 mg (2,7 mMol) 2-(4'-Methoxycarbonyl-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid wurden in ca. 120 ml Benzol suspendiert und soviel Aceton und Benzol bei Raumtemperatur tropfenweise zugegeben, daß gerade 150 ml einer klaren, gesättigten Lösung entstanden; anschließend wurde 2 Stunden unter Stickstoffbegasung bestrahlt. Man erhielt bei der Aufarbeitung ca. 500 mg farbloses Bestrahlungsprodukt 16d, welches abfiltriert und auf dem Filter mit Aceton bis zum Verschwinden der Fluoreszenz im Filtrat ausgewaschen wurde. 16d wurde aus Chloroform umgelöst und zersetzte sich unter Braunfärbung bei 360-362°C.

$C_{32}H_{24}O_4S_2$ (Mol.-Gew. 600,68)

1,169 mg Substanz

Ber.: C 63,99 % H 4,03 %

Gef.: C 62,90 % H 3,98 %

Photodimere 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxide (17d)

800 mg (3,1 mMol) 2-(4'-Amino-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid wurden in 150 ml Benzol gelöst und unter Stickstoffbegasung 4 Stunden in der üblichen Weise bestrahlt. Das ausgefallene Bestrahlungsprodukt 17d wurde abfiltriert, bis zur vollständigen Entfernung des fluoreszierenden Monomeren mit Benzol ausgewaschen und getrocknet. Das aus Pyridin umgelöste, fast farblose Produkt sinterte bei etwa 340°C und zersetzte sich unter Dunkelfärbung bei 365°C.

$C_{28}H_{22}N_2O_4S_2$ (Mol.-Gew. 514,6)

Ber.: C 65,35 % H 4,31 %

Gef.: C 64,85 % H 4,30 %

Photodimere 2-(4'-Acetamino-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxide (18d)

400 mg (1,3 mMol) 2-(4'-Acetamino-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid wurden bei Raumtemperatur in Benzol unter Zusatz von soviel Aceton gelöst, bis 150 ml einer gesättigten Lösung entstanden waren. Aus dieser 4 Stunden unter Stickstoffbegasung bestrahlten Lösung fielen ca. 200 mg gelblich-weißes Bestrahlungsprodukt 18d aus. Dieses wurde abfiltriert, mit Benzol gründlich ausgewaschen und getrocknet. Anschließend wurde aus Phthalsäurediäthylester ungelöst; die erhaltenen farblosen Kristalle zersetzten sich unter Braunfärbung bei 430°C.

$C_{32}H_{26}N_2O_6S_2$ (Mol.-Gew. 598,7)

1,358 mg Substanz

Ber.: C 64,20 % H 4,38 %

Gef.: C 62,91 % H 4,51 %

Photodimerisationsversuch mit 2-(4'-Acetoxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (9c)

Die bei der Reinigung von 1,1 g (3,7 mMol) 2-(4'-Acetoxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (9c) (Rohprodukt) über neutrales Aluminiumoxid angefallenen 150 ml benzolisches Eluat wurden 6 Stunden unter Stickstoffbegasung bestrahlt. Da während dieser Zeit kein dimeres Produkt ausgefallen war, wurde die benzolische Lösung bis zur Trockene eingeeengt, man erhielt ein fast farbloses Produkt, welches sich bei 353-355^oC unter Dunkelbraunfärbung zersetzte.

Photodimerisationsversuch mit 2-(4'-Benzoyloxy-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (8c)

150 ml des bei der Reinigung von 8c angefallenen benzolischen Eluats wurden 5 Stunden unter Stickstoffbegasung bestrahlt, wobei bereits nach wenigen Minuten eine Braunfärbung der vorher farblosen Lösung beobachtet wurde. Da während der ganzen Bestrahlungsdauer kein Produkt ausgefallen war, wurde die benzolische Lösung anschließend zur Trockene eingeeengt, wobei man einen dunkelbraunen, harzigen Rückstand erhielt, der nicht weiter untersucht wurde.

Photodimerisationsversuch mit 6-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid

3 g (11 mMol) 6-Amino-2-(4'-amino-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid wurden in Benzol unter Zusatz von soviel Aceton gelöst, bis 150 ml einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung entstanden waren. Nach einer vierstündigen Bestrahlung unter Stickstoffbegasung war nur eine starke Rotfärbung der Lösung aufgetreten, deren Ursache nicht weiter untersucht wurde.

C. Versuche mit den Photodimeren

1. Molekulargewichtsbestimmungen:

Da sich die Photodimeren in Campher nicht lösten, war die Methode nach K. R a s t unbrauchbar.

Eine Molekulargewichtsbestimmung mit dem Mechrolab-Dampfdruck-osmometer in Chloroform mit verschiedenen Konzentrationen von 2d (Mol.Gew. 520,6) ergab folgendes Resultat: ⁺

0,0077	Mol/Liter	Mol.Gew.	494,
0,0213	Mol/Liter	Mol.Gew.	362,
0,0106	Mol/Liter	Mol.Gew.	459.

Gefrierpunktserniedrigung: Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Dimethylsulfoxid ließ sich mit den verhältnismäßig gut löslichen photodimeren 2-(4'-Fluorphenyl)-thionaphthen-1,1-dioxiden (2d) und den photodimeren 6-Methyl-2-(4'-methyl-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxiden (10d) bewerkstelligen, nicht jedoch mit dem schwerlöslichen 1d.

Das durch dreimaliges Ausfrieren gereinigte Dimethylsulfoxid mit einer Erstarrungstemperatur von $18,5^{\circ}\text{C}$ zeigte bei Kühlung mit Wasser von etwa 15°C in einer Gefrierpunktsapparatur nach E. Beckmann ⁶⁶⁾, wie sie vorzugsweise für die Gefrierpunktsbestimmung der Milch verwendet wird, auf der Skala des Beckmann-Thermometers, für welches eine Ablesegenauigkeit von $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$ angegeben war ⁶²⁾, folgende Erstarrungstemperatur:

$4,155^{\circ}$; $4,155^{\circ}$; $4,149^{\circ}$; $4,155^{\circ}$; $4,147^{\circ}$; Mittelwert = $4,152^{\circ}$.

Für eine Lösung von 103,8 mg 2d in 12,42223 g DMSO ergaben sich folgende Erstarrungstemperaturen:

$4,085^{\circ}$; $4,090^{\circ}$; $4,090^{\circ}$; $4,087^{\circ}$; $4,084^{\circ}$; Mittelwert = $4,087^{\circ}$.

⁺) Herrn Univ.-Doz. Dr. H. Hofmann danke ich für diese Messungen.

Aus der Differenz der Mittelwerte von $0,065^{\circ}$ ergab sich unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors von $1,008^{62)}$ ein Δt von $0,0655^{\circ}$, mit der sich an Hand der molekularen Gefrierpunktserniedrigung von $4,4^{26)}$ des Dimethylsulfoxids ein Molekulargewicht von 561 errechnen ließ. Die Differenz gegenüber dem berechneten Wert von 520,6 für 2d betrug $+7,9\%$.

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung für 10d ergab folgende Meßwerte:

Erstarrungstemperatur von DMSO :

$4,493^{\circ}$; $4,490^{\circ}$; $4,498^{\circ}$; $4,502^{\circ}$; $4,504^{\circ}$; Mittelwert = $4,497^{\circ}$;

Erstarrungstemperatur von 111,9 mg 10d in 14,400 g DMSO :

$4,424^{\circ}$; $4,425^{\circ}$; $4,428^{\circ}$; $4,428^{\circ}$; $4,429^{\circ}$; Mittelwert = $4,427^{\circ}$;

$\Delta t = 0,0706^{\circ}$; gefundenes Mol.-Gew. $484\frac{1}{2}$; berechnetes Mol.-Gew. 540,7 ; Fehler: $-10,2\%$.

UV-Absorption: Eine Lösung von $5,53 \times 10^{-5}$ Mol/Liter 2,3-Dihydro-2-(4'-fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (20), Mol.-Gew. 272,3 , in n-Butanol, zeigte bei der Wellenzahl $44\,200\text{ cm}^{-1}$ eine Extinktion $E = 0,542$, was einem molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 9,79 \times 10^3$ entsprach.

Eine Lösung von $2,595 \times 10^{-5}$ Mol/Liter des Bestrahlungsprodukts 2d , angenommenes Mol.-Gew. 520,6 , in n-Butanol zeigte bei der Wellenzahl $44\,200\text{ cm}^{-1}$ eine Extinktion $E = 0,500$, entsprechend $\epsilon' = 19,25 \times 10^3$.

Nach der Beziehung $\epsilon : \epsilon' = 272,3 : x$ errechnete sich für das Bestrahlungsprodukt 2d ein Molekulargewicht $x = 517,9$.

Massenspektrum :

Bestrahlungsprodukt 1d (Mol.-Gew. 484,6) :

Molekülpeak bei der Massenzahl 484,

^{13}C -Isotopenpeak bei der Massenzahl 485,

^{34}S -Isotopenpeak bei der Massenzahl 486.

Bestrahlungsprodukt 2d (Mol.-Gew. 520,6) :

Molekülpeak bei der Massenzahl 520,

^{13}C -Isotopenpeak bei der Massenzahl 521,

^{34}S -Isotopenpeak bei der Massenzahl 522.

2. Isomerentrennung

Chromatographie mit 1d

1d blieb stets am Start sitzen bei folgenden Systemen:

1.) Kieselgel G

- Laufmittel: a) Dimethylformamid
b) Dimethylsulfoxid
c) Benzol-Aceton-Eisessig-Dimethylformamid (90+10+5+5)

2.) Kieselgel G mit Siliconöl (5 %ig in Benzol) imprägniert

- Laufmittel: a) Dimethylsulfoxid
b) Dimethylformamid
c) Dimethylformamid-Wasser (95 + 5)
d) Dimethylformamid-Aceton (90 + 10)

3.) Cellulose

- Laufmittel: a) Dimethylsulfoxid
b) Dimethylformamid
c) Tetramethylensulfon
d) Dimethylformamid-Pyridin (90 + 10)

4.) Cellulose mit Siliconöl (5 %ig in Benzol) imprägniert

Laufmittel: wie unter 3.)

5.) Papier mit Paraffinöl (10 %ig in Benzol) imprägniert

mobile Phase:

- a) Dimethylformamid-Methanol-Wasser (50 + 50 + 10)
- b) Dimethylformamid
- c) Dimethylsulfoxid
- d) Dimethylsulfoxid-Methanol-Wasser (50 + 50 + 10)

6.) Papier imprägniert mit Siliconöl (5 %ig in Benzol)

(Tagpapier Nr. 2043 b und Nachtpapier Nr. 2045 b
der Fa. C. Schleicher & Schüll)

mobile Phase:

- a) bis d) identisch wie unter 5.)
- e) Tetramethylensulfon
- f) Dimethylformamid-Pyridin (90 + 10)

Für b) und e) wurde Nachtpapier verwendet,
die Laufzeit betrug jeweils 18 Stunden.

1d konnte bei 60°C auf Platten mit Kieselgel G und mit Nitromethan, welches mit wasserfreiem Aluminiumchlorid gesättigt war, als Laufmittel chromatographiert werden. Die Laufzeit betrug bei 60°C und einer Laufstrecke von 10 cm ca. 20 Minuten, wobei man nur einen Fleck mit dem R_f -Wert von 0,7 erhielt.

Die Ausführung der Methode war folgendermaßen:

Das Entwicklungsgefäß und die Platte wurden im Trockenschrank bei 60°C vorgeheizt. Dann gab man 100 ml wasserfreies Nitromethan in das Entwicklungsgefäß und sättigte das Fließmittel durch Umschütteln mit ca. 5 - 10 g wasserfreiem Aluminiumchlorid, bis sich dieses nicht mehr löste. Anschließend wurde die Platte im Trockenschrank eingesetzt und 20 Minuten bei 60°C entwickelt. Das in Nitromethan-Suspension aufgetragene 1d färbte sich gleich am Start bräunlich an und der gebildete Farbkomplex lief dann als solcher. Nach dem Herausnehmen mußte der gefärbte Fleck sofort auf

der Platte angezeichnet werden, da bereits nach kurzer Zeit der gesamte Plattenbelag zersplitterte.

Versuche, das Nitromethan mit wahlweise 5 % Chloroform, 10 % Chloroform oder 5 % Aceton zu strecken und dann zu chromatographieren, schlugen fehl.

Desgleichen gelang es nicht, den durch Erwärmen von 1 d im Reagenzglas mit Aluminiumchlorid und Nitromethan erhaltenen Farbkomplex direkt auf die Platte aufzutragen und dann nur in Nitromethan ohne die Aluminiumchloridsättigung zu entwickeln. Der Komplex hydrolysierte auf der Platte in wenigen Sekunden, wurde farblos und vom Nitromethan nicht mehr vom Start fortbewegt.

Chromatographie mit 2 d

2 d wurde dünnschichtchromatographisch untersucht mit dem unten aufgeführten Trägerstoffen und Fließmitteln. Nachdem das Laufmittel von den entwickelten Platten bei Raumtemperatur unter dem Luftzug des Abzuges entfernt war, wurden die Platten 1/2 Stunde unter der Analysenquarzlampe bestrahlt. Man erhielt für 2 d jeweils nur einen durch seine Fluoreszenz im UV erkennbaren Fleck, dessen R_f -Wert neben den Laufmitteln aufgeführt ist.

1.) Kieselgel G

Laufmittel:	a)	Chloroform-Petroläther	(80 + 20)	R_f -Wert:	0,4
	b)	Chloroform-Chlorbenzol	(80 + 20)	R_f -Wert:	0,6

2.) neutrales Aluminiumoxid

Laufmittel:	Benzol-Chloroform	(70 + 30)	R_f -Wert:	0,4
-------------	-------------------	-----------	--------------	-----

Trennung der Hauptisomeren 2d-A und 2d-B

In der Dunkelkammer wurden ca. 500 mg des aus Benzol ausgefallenen Bestrahlungsproduktes (2d) in etwa 20 ml Benzol suspendiert, auf eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid gegeben und anschließend mit 200 ml Benzol nachgewaschen. Mit den ersten 100 ml Eluat, welche verworfen wurden, waren sämtliche Spuren des Ausgangsproduktes (2c) entfernt. Nachfolgend wurde mit jeweils 200 ml Chloroform und Aceton eluiert, die vereinigten Eluate wurden aufgefangen und blieben in einer zylindrischen Kristallisierschale (Ø 14 cm) im Laborschrank offen stehen. Nach den vierzehntägigen Osterferien war die Lösung zur Trockene eingedampft und es hatten sich zwei verschiedene, mit bloßem Auge erkennbare Kristalltypen abgeschieden. Neben etwa halbzentimetergroßen, derben Prismen befanden sich 1 bis 2 mm lange Nadelchen; die größten Prismen wurden im Rotlicht mit der Pinzette herausgelesen. Dann wurde das restliche Kristallgemisch mit etwa 50 ml Chloroform von 20°C übergossen, wobei die Nadelchen sich beim Umschwenken sofort lösten. Es wurde sogleich auf ein gehärtetes Rundfilter gegossen, und die verbleibenden Prismen wurden mit Chloroform ausgewaschen.

Die Aufarbeitung der vereinigten Chloroformlösungen wird weiter unten beschrieben.

Die im Filter verbliebenen Prismen lösten sich nach dem Pulverisieren leicht in etwa 30 ml Chloroform. Diese Chloroformlösung wurde mit der vierfachen Menge Benzol verdünnt und das Gemisch über eine Säule (Ø 2,5 cm, Höhe 20 cm) mit neutralem Aluminiumoxid gegeben. Das Eluat wurde in einer mit Filtrierpapier abgedeckten Kristallisierschale bei Raumtemperatur im Luftzug unter dem Abzug in wenigen Stunden eingedunstet. Den Rückstand löste man in wenig siedendem Aceton und ließ diese Lösung in einem verkorkten 100-ml-Erlenmeyerkölbchen einige Tage stehen. Es kristallisierte das Hauptisomere 2d-A in farblosen Nadeln von einer Länge bis zu 1,5 cm aus, welche sich beim Erhitzen unter vor-

heriger Braunfärbung bei 344°C zersetzen. Auf Platten mit neutralem Aluminiumoxid oder mit Kieselgel G erhielt man mit Benzol-Chloroform (80 + 20) nach zweistündiger Durchlaufentwicklung³⁴⁾ und halbstündiger Bestrahlung der getrockneten Platten mit der Analysenquarzlampe HANAU jeweils nur einen im UV-Licht fluoreszierenden Fleck bei einem R_f -Wert von 0,32 oder von 0,24.

Die vereinigten Chloroformlösungen wurden in einer mit Filtrierpapier bedeckten Kristallisierschale bei Raumtemperatur im Luftzug unter dem Abzug zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in möglichst wenig Chloroform bei Raumtemperatur gelöst. Als man diese Lösung mit der vierfachen Menge Benzol versetzte, entstand bereits nach etwa 10 Minuten am Gefäßboden ein feinkristalliner Niederschlag. Dieser wurde nach einigen Stunden über ein gehärtetes Rundfilter abfiltriert und mit Benzol ausgewaschen. Der trockene Niederschlag wurde noch zweimal auf dieselbe Weise umgefällt. Das erhaltene Hauptisomere 2d-B kristallisierte in feinen, farblosen Nadelchen, welche sich beim Erhitzen unter vorheriger Braunfärbung um 322°C zersetzen.

Auf Platten mit neutralem Aluminiumoxid oder mit Kieselgel G erhielt man nach zweistündiger Durchlaufentwicklung³⁴⁾ in Benzol-Chloroform (80 + 20) und nach einer halbstündigen Bestrahlung der getrockneten Platten mit der Analysenquarzlampe HANAU jeweils nur einen im UV-Licht fluoreszierenden Fleck mit einem R_f -Wert von 0,26 oder 0,1.

Nebenisomere 2d-C und 2d-D nebst Isolierung von 2d-C

Die Lösung von 1 g 2c in 100 ml Spiritus (96%ig) und 50 ml Dimethylformamid wurde in üblicher Weise 3 Stunden lang bestrahlt. Das ausgefallene Bestrahlungsprodukt wurde abfiltriert, mit Spiritus gewaschen und getrocknet.

Die dünnschichtchromatographische Analyse gelang mit zwei Ver-

fahrensweisen, mit der Durchlaufentwicklung³⁴⁾ und mit der Mehrfachentwicklung³⁴⁾.

Zur Durchlaufentwicklung wurde das in Chloroform gelöste Bestrahlungsprodukt auf Platten mit Kieselgel G von 0,1 cm Schichtdicke 2 cm vom unteren Rand entfernt aufgetragen; die verschiedenen Benzol-Chloroform-Fließmittelgemische ließ man im verschlossenen Trog 2 Stunden lang laufen, wobei am oberen Plattenrand das Fließmittel laufend abdunstete. Nach Herausnahme und Trocknen der Platten wurde dieser Vorgang noch zweimal wiederholt. Anschließend wurden die Platten 1/2 Stunde lang unter der Analysenquarzlampe HANAU bestrahlt und die infolge der Photolyse fluoreszierenden Flecke im UV-Licht betrachtet.

Die in Tab. 5 angegebenen R_f -Werte bezogen sich auf den oberen Plattenrand als "Front".

Tab. 5 : DC von 2c und seinen Photodimeren

	Fließmittel:	<u>Benzol - Chloroform</u>		
		(80 + 20)	(70 + 30)	(60 + 40)
R_f -Werte für 2c		1,0	1,0	1,0
für 2d-A		0,5	0,4	0,5
für 2d-B		0,3	0,3	0,4
für 2d-C		0,1	0,1	0,1
für 2d-D		0	0	0

Zur Mehrfachentwicklung wurde das in Chloroform gelöste Bestrahlungsprodukt auf Platten mit Kieselgel G von 0,1 mm Schichtdicke 2 cm vom unteren Rand entfernt aufgetragen. Der verschiedenen Benzol-Chloroform - Fließmittelgemische ließ man 17 cm hoch laufen, bis 1 cm unter den oberen Plattenrand; mit den herausgenommenen und getrockneten Platten wurde dieser Vorgang noch zweimal wiederholt. Die Flecke erkannte man in vorstehend beschriebener Weise (Tab. 6).

Tab. 6 : DC von 2c und seinen Photodimeren

		Fließmittel: <u>Benzol - Chloroform</u>		
		(60 + 40)	(50 + 50)	(40 + 60)
R _f -Werte für	2c	1,0	1,0	1,0
	für 2d-A	0,8	0,9	0,9
	für 2d-B	0,7	0,8	0,85
	für 2d-C	0,25	0,40	0,5
	für 2d-D	0,05	0,1	0,15

Isolierung von 2d-C : Nachdem dünnschichtchromatographisch erkannt war, daß bei der Photodimerisation von 2c in Benzol nur 2d-A und 2d-B ausfielen, während 2d-C und 2d-D neben Restmengen von 2d-A und 2d-B in der benzolischen Mutterlauge blieben, wurde angenommen, daß 2d-C und 2d-D leichter als 2d-A und 2d-B in Benzol löslich waren.

Zur Anreicherung von 2d-C und 2d-D wurde deshalb etwa 1 g Bestrahlungsprodukt von 2c in Spiritus-Dimethylformamid (2 + 1) mit 300 bis 500 ml Benzol im gehärteten Rundfilter ausgewaschen. Der Rückstand dieser eingedampften benzolischen Lösung enthielt dem Dünnschichtchromatogramm nach die Isomeren 2d-A, 2d-B, 2d-C und 2d-D in annähernd gleichen Mengen.

Die gesättigte Lösung des Rückstandes in Chloroform (3 bis 4 ml) wurde auf Platten mit Kieselgel von 0,25 mm Schichtdicke 2 cm vom unteren Rand entfernt parallel zu diesem in einem Streifen von ca. 3 bis 4 mm Breite mit einem abgebrochenen Schmelzpunktsröhrchen aufgetragen. Dafür waren etwa 300 Platten (20 x 20 cm) erforderlich. Nach der Methode der Mehrfachentwicklung wurde sechsmal bis 1 cm unter den oberen Rand laufen gelassen, was 8 bis 10 Stunden in Anspruch nahm. Nach dem Entfernen des Laufmittels von den Platten bei Raumtemperatur

im Luftzug unter dem Abzug wurden bei jeder Platte rechts und links jeweils 3 cm breite, vertikale Randstreifen 30 Minuten lang mit der Analysenquarzlampe HANAU belichtet, wobei der gesamte Mittelteil der Platte sorgsamst mit schwarzem Karton abgedeckt war. Nach der Belichtung waren beim Betrachten der abgedeckten Platten im langwelligen UV rechts und links auf den Randstreifen fünf getrennte, fluoreszierende Streifen von ca. 1,5 bis 3 cm Breite erkennbar, die den Isomeren 2d-A, 2d-B, 2d-C und 2d-D sowie dem noch im aufgetragenen Gemisch vorhandenen Monomeren (2c) zuzuordnen waren.

Von den etwa 300 verwendeten Platten zeigten nur etwa 100 einwandfreie, horizontale und getrennte Streifen. Nur diese Platten dienten zur Isolierung von 2d-C. Dazu wurde mit einem Kunststoffspatel von etwa 5 cm Breite die Platte mit Ausnahme des Streifens für 2d-C abgekratzt. Zuletzt wurden die belichteten Seitenränder des Streifens für 2d-C abgekratzt, wobei zusätzlich noch ein Sicherungsstreifen von etwa 1 cm Breite an beiden vertikalen Rändern des abgedeckten Streifens für 2d-C mit entfernt wurde. Nach dem Abwischen der abgekratzten Plattenfläche entfernte man den noch stehengebliebenen Streifen für 2d-C.

Diese zuletzt abgekratzten Felder von unbelichtetem 2d-C wurden vereinigt und mit Chloroform und Aceton ausgekocht. Die vereinigten, durch gehärtetes Filter filtrierten und im Luftzug des Abzuges eingedampften Lösungen ergaben einen Rückstand. Dieser Rückstand wurde in etwa 5 ml siedendem Cyclohexan aufgeschlämmt, und es wurden tropfenweise etwa 10 ml heißes Benzol bis zur klaren Lösung zugegeben. Aus der filtrierten Lösung kristallisierten im Verlaufe einiger Tage etwa 5 mg 2d-C in sehr feinen, farblosen Plättchen aus, welche beim Erhitzen unter vorheriger Braunfärbung sich um 248°C zersetzen.

Eine analoge Isolierung des Isomeren 2d-D war wegen der zu geringen Mengen nicht möglich.

Eine Bestrahlung von 2c in reinem Dimethylformamid anstelle des Spiritus-Dimethylformamid-Gemisches ergab eine Verschlechterung des anfallenden Anteils an 2d-C und 2d-D.

3. Chemische Abbauprobungen

Hydrierprobungen

a) mit K u h n - Katalysator in Dimethylformamid

1.) 0,5 g (1 mMol) Bestrahlungsprodukt 1d wurden unter Erwärmen in 150 ml Dimethylformamid gelöst und nach dem Abkühlen in die Schüttelente eingefüllt, in der bereits 0,5 g K u h n - Katalysator in 10 ml Dimethylformamid vorhydriert worden waren. Nach einer Hydrierzeit von 21,5 Stunden bei Raumtemperatur wurde über Celite vom Katalysator abfiltriert und das Filtrat mit Wasser versetzt. Das ausgefallene, farblose Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gründlich ausgewaschen und getrocknet. Der Zersetzungspunkt und die Löslichkeiten waren mit 1d identisch. Die während der 21 1/2-stündigen Hydrierung aufgenommenen 40 cm^3 Wasserstoff waren auf eine Undichtheit der Schüttelente zurückzuführen, da die H_2 -Aufnahme ebenso wie beim durchgeführten Blindversuch gleichmäßig über den ganzen Zeitraum verteilt erfolgte.

2.) 0,5 g (1 mMol) Bestrahlungsprodukt 1d wurden in 200 ml Dimethylformamid gelöst und in der Parr-Apparatur mit 0,5 g - in 10 ml Dimethylformamid vorhydriertem - K u h n - Katalysator 24 Stunden bei Raumtemperatur hydriert. Der Anfangsdruck betrug ca. 3 Atmosphären. Der während der Hydrierung beobachtete gleichmäßige Druckabfall von 0,4 Atmosphäre war völlig identisch mit dem eines unter gleichen Bedingungen durchgeführten Blindversuches.

Nach der Hydrierung wurde vom Katalysator über Celite abfiltriert, mit wenig heißem Dimethylformamid nachgewaschen und das gesamte Filtrat mit ca. 500 ml Wasser versetzt. Es fiel ein farbloses Produkt aus; dieses wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Infolge der Verunreinigungen, die das Dimethylformamid aus dem Gummistopfen des Parr-Gefäßes während des Schüttelvorganges herausgelöst hatte, wurde das ausgewaschene Produkt wieder in Dimethylformamid gelöst und über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid gegeben. Das Eluat wurde mit Wasser versetzt bis zur erneuten, vollständigen Fällung des nun rein farblosen Produktes, welches abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Das erhaltene Produkt zeigte den gleichen Zersetzungspunkt sowie die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie 1 d.

3.) 100 mg (0,19 mMol) Bestrahlungsprodukt 2 d wurden in 20 ml Dimethylformamid mit 100 mg vorhydriertem K u h n - Katalysator in der Schüttelente 44 Stunden hydriert. Die Aufarbeitung erfolgte analog wie unter 1.) beschrieben; die dünnschichtchromatographische Untersuchung mit dem Fließmittel Petroläther-Chloroform (20 + 80) ergab eine Übereinstimmung mit 2 d.

4.) 150 mg (0,29 mMol) Bestrahlungsprodukt 2 d wurden mit 100 mg vorhydriertem K u h n - Katalysator in 10 ml Dimethylformamid 90 Stunden in der Parr-Apparatur bei Raumtemperatur hydriert. Die Aufarbeitung erfolgte nach dem unter 2.) beschriebenen Verfahren. Die anschließende dünnschichtchromatographische Untersuchung des erhaltenen Produktes mit dem Fließmittel Chlorbenzol - Chloroform (20 + 80) ergab eine Übereinstimmung mit 2 d.

b) mit PtO_2 in Aethanol

1.) 100 mg (0,19 mMol) Bestrahlungsprodukt 2d wurden in 50 ml heißem Spiritus gelöst und mit 100 mg PtO_2 in der Halbmikro-Schüttelente bei Raumtemperatur 48 Stunden mit Wasserstoff behandelt. Anschließend wurde der Katalysator über Celite abfiltriert und mit heißem Aceton nachgewaschen. Die Waschflüssigkeit wurde dann mit dem Filtrat vereinigt und gemeinsam abgezogen. Der erhaltene Rückstand ergab bei der dünnschichtchromatographischen Untersuchung nur 2d.

2.) 300 mg (0,58 mMol) Bestrahlungsprodukt 2d wurden in 100 ml Aethanol und 50 ml Aceton mit 150 mg PtO_2 24 Stunden in der Schüttelente mit Wasserstoff behandelt. Auch hier lieferte das vom Katalysator befreite Filtrat nach dem Eindunsten und der dünnschichtchromatographischen Untersuchung nur unverändertes 2d.

c) mit PtO_2 in Eisessig

100 mg (0,19 mMol) Bestrahlungsprodukt 2d wurden in 50 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst und in der Halbmikro-Schüttelente mit elektrischer Heizmanschette bei etwa $70-80^\circ\text{C}$ mit 50 mg PtO_2 66 Stunden mit Wasserstoff behandelt. Danach wurden erneut 50 mg des Katalysators hinzugegeben und unter gleichen Bedingungen nochmals 24 Stunden hydriert. Anschließend wurden wieder 50 mg Katalysator hinzugefügt und 25 Stunden weiter geschüttelt. Die Gesamtreaktionszeit betrug somit 115 Stunden.

Der Katalysator wurde dann abfiltriert, das Filtrat mit etwa dem doppelten Volumen Wasser versetzt und einige Stunden stehengelassen. Anschließend wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Auch hier ergab die dünnschichtchromatographische Untersuchung nur unverändertes 2d.

Das oben erhaltene, mit Wasser verdünnte Filtrat wurde zur Kontrolle auf die Anwesenheit von $F^{\ominus}$ -Ionen geprüft, um eine mögliche Enthalo-genierung während der Hydrierung zu erkennen. Der Fluorid-Nachweis wurde nach der "Alizarinkomplexon-Methode" ⁶⁷⁾ aus 25 ml Filtrat mit Alizarin-3-methylamin-N,N-di-essigsäure- und Cer-III-nitrat-Lösung sowohl gegen einen Blindversuch, als auch gegen einen Fluorid-Standard mit 10 γ Fluorid-Ionen in 25 ml durchgeführt. Das Ergebnis war eindeutig negativ.

Abbauversuch mit Di-butyl-phthalat ⁴⁾:

Die Reinigung des Di-butyl-phthalats erfolgte durch Ausschütteln mit Wasser zur Entfernung des Alkohols; anschließend wurde die organische Phase abgetrennt, über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und über basischem Aluminiumoxid GIULINI chromatographiert; Kp_{760} : $340^{\circ}C$.

1 g (2 mMol) Bestrahlungsprodukt 1d wurde in 150 ml Di-butyl-phthalat 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde der Ansatz bei Raumtemperatur zum Erkalten und danach über Nacht im Eisschrank stehengelassen. Vom ausgefallenen Produkt wurde das überstehende Lösungsmittel vorsichtig abdekantiert, der Rückstand mit Cyclohexan auf ein Filter gespült und mit Cyclohexan ausgewaschen. Neben etwas verkohltem Produkt wies der Rückstand feine, glitzernde Kriställchen auf. Diese wurden durch dreißig- bis vierzigmaliges Aufschlämmen in Cyclohexan und Abdekantieren von dem verkohlten Produkt getrennt. Sie zeigten einen Zersetzungspunkt von $374-377^{\circ}C$, der Mischschmelzpunkt mit 1d betrug $372-374^{\circ}C$ (Zersetzung), außerdem waren das IR-Spektrum und die Löslichkeit völlig mit 1d identisch. Der Abbauversuch hatte somit lediglich zu einer Kristallisation des amorphen 1d geführt.

Abbauversuch mit Kaliumpermanganat in Aceton

500 mg (ca. 1 mMol) Bestrahlungsprodukt 2d wurden in 150 ml Aceton gelöst und diese Lösung wurde mit fein gepulvertem Kaliumpermanganat gesättigt. Anschließend wurde 24 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Heizpilz gekocht. Danach wurde sofort vom ausgefallenen Braunstein heiß abfiltriert und das Aceton bei Raumtemperatur abgedunstet. Der Rückstand ergab aus Aceton/Kohle umgelöst Kristalle, die sich bei 352°C unter Braunfärbung zersetzten. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung mit dem Fließmittel Chloroform-Benzol (20 + 80) ergab bei einer Durchlaufentwicklung von 2 Stunden kombiniert mit einer anschließenden, zweimaligen Mehrfachentwicklung und halbstündigen Bestrahlung der entwickelten Platte unter der Analysenquarzlampe das gleiche Resultat wie 2d.

Abbauversuch mit Kaliumpermanganat in NaOH

1 g (2 mMol) Bestrahlungsprodukt 1d wurde mit 2 g (12,7 mMol) Kaliumpermanganat und 200 ml 2n NaOH 12 Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Daraufhin wurde heiß filtriert; das Filtrat wurde vorsichtig am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeeengt, der hier erhaltene Rückstand wurde zur Elementaranalyse mit Na₂S₂O₃ Lassaigue aufgeschlossen und das Filtrat des Aufschlusses auf Schwefel mit ca. 1 %iger wässriger Nitroprussidnatriumlösung geprüft. Die Probe fiel negativ aus. Der oben bei der Filtration des Ansatzes erhaltene Rückstand wurde mehrfach mit konzentrierter Salzsäure und gesättigter, wässriger Natrium-dithionitlösung digeriert, um den ausgefallenen Braunstein in Lösung zu bringen. Der verbleibende, weiße Rückstand wurde abfiltriert, gründlich mit heißem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Der Zersetzungspunkt und die Löslichkeitseigenschaften waren mit 1d identisch.

Abbauversuch mit Zn-Staub in Eisessig-Salzsäure

1 g (1,9 mMol) Bestrahlungsprodukt 2d wurden in 100 ml Eisessig und 50 ml konzentrierter Salzsäure suspendiert und mit 5 g Zinkstaub in einem 500 ml Weithals-Erlenmeyer-Kolben unter Rühren auf dem Magnetrührer erhitzt. Nachdem der Zinkstaub vollständig aufgelöst war, wurden nochmals 5 g davon hinzugegeben, außerdem noch etwas Eisessig und Salzsäure und wieder solange gewartet, bis der Zinkstaub in Lösung gegangen war. Dieser Vorgang wurde dann noch ein drittes und viertes Mal wiederholt. Anschließend wurde mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und über Nacht stehengelassen. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, gründlich mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Zur Reinigung wurde es bei Raumtemperatur in Aceton gelöst, mit ca. 0,1 g Kohle versetzt und filtriert; die Aceton-Lösung wurde unter dem Abzug eingedunstet. Man erhielt einen farblosen Rückstand, der sich bei 294 °C zersetzte. Es wurden Umlösungsversuche in

Chloroform-Pyridin	(Adsorptionsmittel : Kohle und neutrales Al_2O_3)			
Chloroform	(	"	"	)
Aceton	(	"	"	)

durchgeführt. Nach 3 Wochen waren aus der Chloroform-Pyridin-Lösung kleine Kristalle entstanden, die dünnschichtchromatographisch mit Benzol-Chloroform (80 + 20) als Fließmittel identifiziert werden konnten. Diese Kristalle stellten fast völlig reines Isomeres 2d-A dar.

Zu diesem Zeitpunkt waren aus der Chloroformlösung und der Acetonlösung noch nichts auskristallisiert.

Die Pyridin-Chloroform-Mutterlauge, die Chloroform-Lösung und die Aceton-Lösung wurden parallel dünnschichtchromatographisch untersucht. Die zweistündige Durchlaufentwicklung in Benzol-Chloroform (80 + 20) und anschließende, halbstündige Bestrahlung der entwickelten Platte mit der Analysenquarzlampe ergab jeweils eine Auftrennung in 4 fluoreszierende Flecke. Davon konnten zwei Flecke den Isomeren 2d-A und 2d-B,

wie sie bereits im eingesetzten 2d vorlagen, zugeordnet werden. Die zwei anderen Flecke, 2d-X $R_f = 0,3$, und 2d-Y $R_f = 0,4$, fluoreszierten im UV schwach blau. Während der Reaktion mit Zinkstaub war keinerlei Rückspaltung zum Monomeren (2c) aufgetreten, wie es die Abwesenheit eines dafür charakteristisch fluoreszierenden Fleckes zeigte.

Die weitere Untersuchung der zu den Flecken 2d-X und 2d-Y zugehörigen Produkte wurde mittels zweidimensionaler Dünnschichtchromatographie durchgeführt. Die 2d-A ; 2d-B ; 2d-X und 2d-Y enthaltende Chloroformlösung wurde auf einen Punkt der Platte (20 x 20 cm) aufgetragen, der 2 cm vom unteren und 2 cm vom rechten Plattenrand entfernt war und mit dem Fließmittel Benzol-Chloroform (80 + 20) 2 Stunden durchlaufend entwickelt. Da die ungefähre Lokalisation der 4 Flecke schon aus dem Vorversuch bekannt war, konnten senkrecht über ihnen auf der entwickelten Platte noch zum Vergleich 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (2c) und 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen (2b) aufgetragen werden. Anschließend wurde die Platte 30 Minuten unter der Analysenquarzlampe bestrahlt und dann im gleichen Laufmittel senkrecht zur ursprünglichen Laufrichtung nochmals entwickelt, aber diesmal nur bis 2 cm unter den oberen Plattenrand. Die sechs gemeinsam bestrahlten Produkte wurden dabei in mehrere, verschieden fluoreszierende Flecke aufgetrennt (Tab. 7).

Tab. 7 : DC der Abbauprodukte von 2d
Fließmittel Benzol-Chloroform (80 + 20)

R_f -Werte der photolytischen Spaltprodukte von	2d-A	2d-B	2d-X	2d-Y	2c	2b	Fluoreszenz farbe im UV
	0	0	0	0	0	0	graugelb
	0,14	-	-	-	0,14	-	schwach blau
	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	-	intensiv blau
	0,9	0,9	-	-	0,9	-	gelb

Da 2d-X und 2d-Y in ihrem photolytischen, dünnschichtchromatographisch aufgetrennten Fragmentmuster den gleichen Fleck mit dem R_f -Wert von 0,42 wie 2c und die rückgespaltenen Isomeren 2d-A und 2d-B zeigten, konnten 2d-X und 2d-Y keine vollständig zum Sulfid reduzierte Produkte darstellen, und somit war der Abbaubersuch nicht gelungen.

Entschwefelungsversuche mit Raney-Nickel :

1.) in Aceton-Aethanol:

1 g Bestrahlungsprodukt 2d wurde in 100 ml Aceton gelöst, die Lösung mit 200 ml Spiritus verdünnt und mit ca. 10 g frischem Raney-Nickel 24 Stunden unter Rückfluß und Rühren auf dem Magnetrührer erhitzt. Der Ansatz wurde aufgearbeitet, indem man vom Katalysator abfiltrierte, diesen mit konzentrierter HCl vernichtete, das Filtrat im Luftzug des Abzuges eindunstete und anschließend den Rückstand dünnschichtchromatographisch untersuchte. Es wurde zweimal in Benzol-Chloroform (80 + 20) jeweils 2 Stunden durchlaufend entwickelt und die entwickelte Platte daraufhin eine halbe Stunde mit der Analysenquarzlampe bestrahlt. Im UV gaben sich nur die beiden Flecke der Hauptisomeren 2d-A und 2d-B zu erkennen. Außerdem zeigte der Rückstand des Abbaubersuchs den gleichen Zersetzungspunkt wie 2d.

2.) in geschmolzenem Phenol / NaOH :

1 g (2 mMol) Bestrahlungsprodukt 1d wurde in einem Jodzählkolben in ca. 100 g geschmolzenem Phenol gelöst und mit ca. 5 g Raney-

Nickel und 5 g NaOH-Rotuli unter Rückflußkühlung in Stickstoffatmosphäre 48 Stunden auf dem Magnetrührer erhitzt. Die heiße Schmelze wurde danach in 500 ml 2n NaOH eingegossen und vom Katalysator durch Filtration getrennt. Die alkalische Lösung wurde dreimal mit je ca. 100 ml Äther ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Phasen wurden mehrmals mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet, filtriert und zur Trockene eingengt. Das abfiltrierte Raney-Nickel wurde in einem Becherglas mehrfach mit Aceton digeriert, schließlich abfiltriert und mit HCl vernichtet, wobei ein weißer, organischer Rückstand verblieb. Die gesammelten Aceton- auszüge wurden ebenfalls zur Trockene eingengt. Die Rückstände der Aether- und Acetonlösungen enthielten neben Phenol nur Spuren von 1d und 1c. Der bei der Vernichtung des Raney-Nickels mit konzentrierter Salzsäure angefallene weiße, unlösliche Rückstand wurde abfiltriert, gründlich mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr grün gefärbt war, getrocknet und gewogen. Es lagen hier 98 % des eingesetzten Bestrahlungsproduktes 1d unverändert vor, wie durch Zersetzungspunkt und Mischzersetzungspunkt bewiesen werden konnte.

3.) in Aethanol und NaOH :

Vorversuch : 500 mg (ca. 2 mMol) 2,3-Dihydro-2-phenylthionaphthen-1,1-dioxid (19) wurden mit 100 ml Spiritus, 5 g NaOH und 20 ml Wasser sowie ca. 10 g Raney-Nickel auf dem Magnetrührer unter Rühren vorsichtig 5 Stunden am schwachen Sieden gehalten. Anschließend wurde heiß filtriert und das Filtrat in 100 ml 2n H_2SO_4 und 600 ml Wasser eingetropft. Nach dem Erkalten wurde dreimal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt, der Ätherauszug neutral gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter dem Abzug eingedunstet. Der Rückstand wurde in CCl_4 -Äther (9 + 1) aufgenommen und über eine Säule mit ca. 5 g Kieselgel G gegeben. Die ersten 50 ml Eluat wurden eingedunstet. Der Rückstand von ca. 3 mg farbloser Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von $48-50^\circ\text{C}$ und einen Mischschmelzpunkt mit 1,2-Diphenyläthan von ebenfalls $48-50^\circ\text{C}$.

Der Hauptversuch wurde völlig analog dem Vorversuch durchgeführt, nur mit 500 mg (ca. 1 mMol) Bestrahlungsprodukt 1d. Das Ergebnis der analogen Aufarbeitung waren auch hier einige mg 1,2-Diphenyl-äthan, welches durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert werden konnte.

Ein entsprechender Versuch mit 500 mg Bestrahlungsprodukt 2d in 100 ml Spiritus - Wasser (1 : 1), mit 3 g NaOH und einer Reaktionszeit von 12 Stunden lieferte bei der Aufarbeitung ein in Aether, Äthanol und Aceton leicht lösliches, gelblich braunes Öl, welches auch nach 6 Monaten nicht kristallisierte und einen äußerst widerwärtigen Geruch aufwies. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung in Benzol - Chloroform (80 + 20) lieferte kein 2d und kein 2c; die Menge des Öls deutete auf einen vollständigen Reaktionsablauf hin. Eine Identifizierung war nicht möglich.

4.) in Aceton-Dioxan-NaOH:

250 mg (0,46 mMol) Bestrahlungsprodukt 10d wurden in 100 ml Aceton und 100 ml Dioxan gelöst und 1 g NaOH-Rotuli und ca. 20-30 g frisches Raney-Nickel hinzugegeben; bei einer Reaktionsdauer von 60 Stunden wurde der Ansatz unter Rückflußkühlung und Rühren am schwachen Sieden gehalten. Danach wurde die Lösung heiß vom Katalysator abdekantiert und mit gleichem Volumen Dimethylformamid versetzt und auf die Hälfte eingengt, wobei das Aceton und das Dioxan fast völlig entfernt wurden. Die DMF-Lösung wurde nun ihrerseits mit insgesamt ca. 30-40 g Raney-Nickel, welches portionsweise zugegeben wurde, 60 Stunden unter Rückfluß stark sieden gelassen. Es wurde anschließend heiß filtriert, das Filtrat mit dem fünffachen Volumen Wasser versetzt und eine Stunde bei 3000 Umdrehungen/Minute mit der STOCK-Zentrifuge zentrifugiert. Der Rückstand, der sich abgesetzt hatte, wurde nach dem Trocknen dünnschichtchromatographisch untersucht. Im Fließmittel Benzol-Chloroform

(50 + 50) wurde 2 Stunden lang durchlaufend entwickelt. Die Platte wurde anschließend 30 Minuten unter der Analysenquarzlampe bestrahlt und die entstandenen, fluoreszierenden Flecke im langwelligen UV des Fluotestgerätes betrachtet. Danach wurde die auf 200° im Trockenschrank ca. 20 Minuten vorgeheizte Platte mit einer frisch bereiteten 0,5 %igen Kaliumpermanganat-Lösung in konzentrierter Schwefelsäure besprüht. Die Anzahl der erhaltenen Flecke im UV und mit dem Sprühreagenz blieb gleich. Der Fleck 1 mit einem R_f -Wert von 0,5 ließ sich dem unbehandelten 10d, das als Blindprobe mitgelaufen war, zuordnen. Die Flecke 2 und 3 mit den R_f -Werten von 0,7 und 0,8 konnten dagegen nicht zugeordnet werden. Sie waren auch nicht identisch mit dem Fleck des vergleichsweise mitgelaufenen Monomeren 10c. Da die Flecke 2 und 3 nur in sehr geringer Größe auftraten, war eine Isolierung der ihnen zugrunde liegenden Produkte und eine Identifizierung unmöglich, zumal auch kein Vergleichsmaterial vorlag.

Austauschversuch von Fluorid gegen Hydroxyl bei 2d

250 mg (0,49 mMol) Bestrahlungsprodukt 2d wurden mit 2 g Kalium-tert.-butylat in 10 ml gereinigtem Dimethylsulfoxid 40 Stunden bei 110°C im Trockenschrank zur Reaktion gebracht. Auffällig war, daß hier die beim analogen Ansatz mit 2b ganz deutlich bemerkbare Glasätzung durch die entstandene HF nicht auftrat. Der Ansatz wurde in ca. 300 ml 2n H_2SO_4 eingegossen, das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit ca. 10 %iger Kalilauge und etwas Kohle aufgeköcht, heiß filtriert und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es fiel kein Produkt mehr aus. Mit Äther und auch mit Chloroform konnte nichts in die organische Phase eingeschüttelt werden; folglich war der Austausch nicht gelungen.

4. Untersuchung des Photogleichgewichts und thermische Rückspaltung

Photolytische Rückspaltung

Auf einer Kieselgel G Platte wurden 2 cm vom unteren Rand entfernt die Isomeren 2d-A ; 2d-B und das Monomere 2c nebeneinander im Abstand von 2 cm aufgetragen. Anschließend wurde die Platte 30 Minuten mit der Analysenquarzlampe bestrahlt und danach in Benzol-Chloroform (80 + 20) entwickelt. Die fluoreszierenden Spaltprodukte wurden unter dem Fluotestgerät betrachtet. Man erhielt folgendes Ergebnis:

Spaltprodukte von 2c :

Fleck 1 :	gelb fluoreszierend	$R_f = 0$
Fleck 2 :	blau fluoreszierend	$R_f = 0,1$
Fleck 3 :	blau fluoreszierend	$R_f = 0,43$
Fleck 4 :	gelb fluoreszierend	$R_f = 0,90$

Spaltprodukte von 2d-A : wie bei 2c

Spaltprodukte von 2d-B : Fleck 1, Fleck 3 und Fleck 4
wie bei 2c ; Fleck 2 fehlt.

Die Photolyse aller 4 Isomeren 2d-A, 2d-B, 2d-C und 2d-D, wie sie bei der Bestrahlung von 2c in DMF - Spiritus anfielen, wurde durch zweidimensionale Dünnschichtchromatographie auf Aluminiumoxidplatten verfolgt. Mit dem Fließmittel Benzol-Chloroform (80 + 20) wurde nach der Methode der Durchlaufchromatographie eine Auftrennung des auf einen Punkt, der je 2 cm vom unteren und rechten Rand entfernt lag, aufgetragenen Isomengemisches erreicht. Anschließend wurde 30 Minuten mit der Analysenquarzlampe bestrahlt und die fluoreszierenden Flecke im UV betrachtet. Das Isomere 2d-D befand sich am Start, darüber waren die Isomeren 2d-C, 2d-B und 2d-A in aufsteigender Reihenfolge anzutreffen. Nach der Bestrahlung wurde senkrecht zu ursprünglichen Laufrichtung mit dem gleichen Fließmittel entwickelt und die Flecke im UV betrachtet.

Das Ergebnis dieser Trennung bestand darin, daß das Isomere 2d-C die gleiche Aufspaltung in vier Flecke, 1, 2, 3 und 4, zeigte, wie bereits vorher bei 2c und 2d-A; desgleichen lieferte das Isomere 2d-D die drei Flecke 1, 3, 4 wie das Isomere 2d-B, es fehlte auch hier der Fleck 2.

Quantitativ wurde die photolytische Rückspaltung beim Bestrahlungsprodukt 2d untersucht. Im Spektralphotometer wurde die zeitliche Änderung der UV-Absorption von 2d bei der Wellenzahl $41\,000\text{ cm}^{-1}$ gemessen. Die Ausgangskonzentration von 2d betrug in n-Butanol 3×10^{-5} Mol/Liter.

Tab. 8 : Photolytische Rückspaltung von 2d

Bestrahlungszeit in Minuten	Extinktion E	Extinktionskoeffizient
0	0,070	2 330
2,5	0,083	2 770
5,0	0,094	3 130
7,5	0,105	3 500
10,0	0,114	3 800
12,5	0,123	4 100
15,0	0,133	4 430
17,5	0,144	4 800
20,0	0,153	5 100
22,5	0,163	5 430
25,0	0,172	5 730
27,5	0,181	6 030
30,0	0,190	6 330
32,5	0,198	6 600
35,0	0,207	6 900
37,5	0,216	7 200
40,0	0,224	7 470
42,5	0,233	7 770
45,0	0,241	8 030
47,5	0,249	8 300
50,0	0,257	8 570
52,5	0,265	8 830
55,0	0,273	9 100
57,5	0,281	9 370
60,0	0,289	9 630
⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮
90,0	0,375	12 500

Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Photodimerisation von
2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (2c) :

Die verwendeten Ausgangskonzentrationen betrugen $c_o = 10^{-3}$ Mol/Liter und 5×10^{-4} Mol/Liter. Sie wurden hergestellt durch Lösen von 3,35 mg 2-(4'-Fluor-phenyl)-thionaphthen-1,1-dioxid (2c) in 12,90 ml Methanol (Lösung 1) und Verdünnung derselben mit Methanol im Verhältnis 1 : 1 (Lösung 2). Gemessen wurde jeweils die Extinktion vor der Bestrahlung und 30 Minuten danach bei einer Temperatur von 21°C und einer Wellenlänge von 380 nm. Die Bestrahlungsdauer variiert von 1 Minute bis 15 Minuten, wobei jeweils immer eine frische Ausgangslösung verwendet wurde. Das Ergebnis ist in Tabelle 9 festgehalten.

Zeichenerklärung zur Tab. 9 :

c_o	Ausgangskonzentration des Monomeren in Mol/Liter;
E_o	die zu c_o gehörige Extinktion;
τ	Bestrahlungsdauer in Minuten;
E_{τ}	Extinktion nach der Bestrahlungszeit;
c_{o-x}	Konzentration des Monomeren nach der Bestrahlung in Mol/Liter;
x	Konzentration des zur Zeit umgesetzten Monomeren in Mol/Liter;
$\tau_{1/2}$	erste Halbwertszeit der Dimerisation in Sekunden.

Tabelle 9: Messung der Photodimerisation von 2c

c_o	E_o	γ	E_{γ}	$c_o \cdot x$	x	k	$\tau_{1/2}$
10^{-3}	0,660	1	0,315	$4,78 \cdot 10^{-4}$	$5,22 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^3$	55
10^{-3}	0,665	3	0,150	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$7,75 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^3$	52
10^{-3}	0,665	5	0,090	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$8,65 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^3$	47
10^{-3}	0,660	7	0,060	$9,08 \cdot 10^{-5}$	$90,92 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^3$	38
10^{-3}	0,665	10	0,055	$8,30 \cdot 10^{-5}$	$9,17 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^3$	55
10^{-3}	0,665	12	0,040	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$9,40 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^3$	46
10^{-3}	0,660	15	0,030	$4,54 \cdot 10^{-5}$	$95,46 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^3$	43
5×10^{-4}	0,332	1	0,195	$2,94 \cdot 10^{-4}$	$2,06 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^3$	86
5×10^{-4}	0,330	3	0,122	$1,85 \cdot 10^{-4}$	$31,5 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^3$	105
5×10^{-4}	0,332	5	0,102	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-4}$	$0,90 \cdot 10^3$	133
5×10^{-4}	0,332	7	0,070	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$3,95 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^3$	111
5×10^{-4}	0,330	10	0,065	$9,85 \cdot 10^{-5}$	$40,15 \cdot 10^{-5}$	$0,81 \cdot 10^3$	147
5×10^{-4}	0,332	12	0,057	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$4,43 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^3$	92

Thermische Rückspaltung der Dimeren:

Die Photodimeren 1d ; 2d ; 7d ; 11d ; 12d und 15d wurden im Schmelzpunktsröhrchen jeweils 2 Minuten lang in einen auf 400°C vorgeheizten Lindström - Block gesteckt; anschließend wurde das Röhrchen herausgenommen, zertrümmert und der Rückstand in 1 ml Benzol aufgenommen und filtriert. Die benzolische Lösung wurde dünnschichtchromatographisch mit dem Fließmittel Benzol-Eisessig (90 + 10) untersucht. Als Vergleich liefen jeweils das thermisch unbehandelte Dimere und das zugehörige Monomere mit. Bei der Betrachtung der fluoreszierenden Flecke im UV wurde für jedes thermisch gespaltene Dimere stets ein Fleck gefunden, dessen R_f -Wert dem zugehörigen Monomerenfleck entsprach, und der die gleiche Fluoreszenzfarbe zeigte.

Literaturverzeichnis

- 1) A. Mustafa, Nature [London] 175, 992 (1955).
- 2) A. Mustafa, S.M. Abdel Dayem Zayed,
J.Amer.chem.Soc. 78, 6174 (1956).
- 3) A. Mustafa, Advances in Photochemistry 2, 65,
Interscience Publishers, New York - London - Sydney 1964.
- 4) W. Davies, F.C. James, J.chem.Soc. [London] 1955, 314.
- 5) A. Schönb erg, Präparative organische Photochemie, 1.Aufl.,
Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg 1958.
- 6) G. Volz, Laborjournal, Privatmitteilung 1958.
- 7) P. Nickel, Dissertation Erlangen 1961.
- 8) G. Schäfer, F. Quint, Farbwerke Hoechst,
D.B.P. 871 452 vom 31.7.1952.
- 9) J.E. Banfield, W. Davies, N.W. Gamble, S. Middleton,
J.chem.Soc. [London] 1956, 4791.
- 10) O. Dann, M. Kokorudz, Chem.Ber. 91, 172 (1958).
- 11) R. Rößler, Dissertation Erlangen 1959.
- 12) H. Stork, Dissertation Erlangen 1960.
- 13) E. Hieke, Dissertation Erlangen 1961.
- 14) K. Steiner, Dissertation Erlangen 1965.
- 15) H.-H. Mis erre, Dissertation Erlangen 1966.
- 16) Org. Syntheses, Coll.Vol. 2, 480,
John Wiley & Sons, Inc., New York 1948.
- 17) H. Kitano, K. Fukui, R. Nodzu, T. Osaka,
J.chem.Soc. [Japan], Ind.Chem. Sect. 58, 54 (1955).
- 18) T.S. Murthy, B.D. Tilak,
J. Sci. Ind. Res. [India] 19B, 395 (1960).
- 19) D.J. Cram, B. Rickborn, J.R. Knox,
J.Amer.chem.Soc. 82, 6412 (1960).
- 20) P. Nickel, Laborjournal.
- 21) D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, I, 744,
3.Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1967.

- 22) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik II/8, 512, Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg 1962.
- 23) L. Gattermann, H. Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, S.64, 39. Aufl., Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1959.
- 24) E. Merck A.G., Deuterierte Verbindungen, Darmstadt.
- 25) R. Steinmetz, Fortschr. chem. Forsch. 7/3, 445 Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York 1967.
- 26) R.S. George, R.K. Rohwer, Analytic. Chem. 38, 1285 (1966).
- 27) J.G. Calvert, J.N. Pitts, Photochemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York - London - Sydney 1966.
- 28) A. Mustafa, Chem. Reviews 51, 1 (1952).
- 29) G.O. Schenck, S.P. Mannsfeld, G. Schomburg, C.H. Krauch, Z. Naturforsch. 19b, 18 (1964).
- 30) J.S. Bradshaw, N.B. Nielsen, D.P. Rees, J.org. Chem. 33, 259 (1968).
- 31) A. Schönberg, U. Sodtke, K. Praefcke, Tetrahedron Letters [London] 1968, 3669.
- 32) E.C. Taylor, W.W. Paudler, Tetrahedron Letters [London] 1960, 1.
- 33) J.S. Bradshaw, G.S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 85, 3953 (1963).
- 34) G. Talsky, Z. analyt. Chem. 201, 195 (1964).
- 35) E. Stahl, Dünnschicht-Chromatographie, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York 1967.
- 36) C.H. Krauch, S. Farid, G.O. Schenck, Chem. Ber. 99, 625 (1966).
- 37) G.O. Schenck, I. v. Wilucki, C.H. Krauch, Chem. Ber. 99, 1409 (1966).
- 38) I. v. Wilucki, H. Matthäus, C.H. Krauch, Photochem. Photobiol. 6, 497 (1967).

- 39) R. Beukers, W. Berends, Biochim. Biophys. Acta 41, 550 (1960).
- 40) H. Morrison, A. Feeley, R. Kleopfer, Chem. Commun. 1968, 358.
- 41) L.J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, S. 25, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1955.
- 42) H. Weitkamp, F. Korte, Tetrahedron [London] , Suppl. 7, 75 (1966).
- 43) C.H. Krauch, W. Metzner, G.O. Schenck, Chem. Ber. 99, 1723 (1966).
- 44) M.J. Jorgenson, J.org.Chem. 28, 2929 (1963).
- 45) R. Filler, E.J. Piasek, J.org.Chem. 28, 221 (1963).
- 46) A.D. Cohen, N. Sheppard, J.J. Turner, Proc.chem.Soc. [London] 1958, 118.
- 47) V. Georgian, L. Georgian, A.V. Robertson, Tetrahedron [London] 19, 1219 (1963).
- 48) D.P. Hollis, S.Y. Wang, J.org.Chem. 32, 1620 (1967).
- 49) R. Anet, Tetrahedron Letters [London] 1965, 3713.
- 50) O.L. Chapman, P.J. Nelson, R.W. King, D.J. Trecker, A.A. Griswold, Rec.Chem.Progr. 28, 167 (1967).
- 51) Q.N. Porter, Austral. J. Chem. 20, 103 (1967).
- 52) J. Seibl, Helv.Chim.Acta 50, 263 (1967).
- 53) R. Kuhn, H.J. Haas, Angew.Chem. 67, 785 (1955).
- 54) G.R. Pettit, E.E. v. Tاملen, Org.Reactions XII, 356 f., John Wiley & Sons, Inc., New York - London 1962.
- 55) K.S. Wei, R. Livingston, Photochem. Photobiol. 6, 229 (1967).
- 56) D. Elad, C. Krüger, G.M.J. Schmidt, Photochem. Photobiol. 6, 495 (1967).
- 57) R. Beukers, W. Berends, Biochim. Biophys. Acta 49, 181 (1961).
- 58) G.M. Blackburn, R.J.H. Davies, J.chem.Soc. [London] 1966, 2239.

- 59) E. Sztumpf-Kulikowska, D. Shugar, J.W. Boag,
Photochem. Photobiol. 6, 41 (1967).
- 60) A.A. Lamola, J. Eisinger,
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 59, 46 (1968).
- 61) W. F ü c h t b a u e r, P. M a z u r, Photochem. Photobiol. 5, 323 (1966).
- 62) N.K. W o r o b j e w, W.A. G o l z s c h m i d t, M.C. K a r a p e t j a n z,
Praktikum der physikalischen Chemie,
VEB Verlag Technik, Berlin 1955.
- 63) R. B r d i č k a, Grundlagen der physikalischen Chemie, S. 789 f.,
5. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965.
- 64) S. V e i b e l, Analytik organischer Verbindungen, S. 28 f.,
Akademie-Verlag, Berlin 1960.
- 65) F. K u n c k e l l, W. S c h e v e n,
Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 173 (1898).
- 66) J. S c h o r m ü l l e r, Handbuch der Lebensmittelchemie II/1, S. 168 f
Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York 1965.
- 67) J. B ä u m l e r, E. G l i n z,
Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. 55, 250 (1964).

Lebenslauf

Ich wurde am 24. August 1940 in Waltershausen in Thüringen geboren. Mein Vater war Jurist, er ist 1942 als Offizier in Rußland gefallen. Ich besuchte von Herbst 1946 bis Sommer 1950 die Volksschule in Tabarz, Kreis Gotha, und anschließend die Volksschule in Nienburg-Weser. Dort trat ich Ostern 1951 in das Albert-Schweitzer-Gymnasium ein und legte am 1. März 1960 die Reifeprüfung ab. Vom Sommer-Semester 1960 bis zum Sommer-Semester 1966 studierte ich in Erlangen Lebensmittelchemie und Chemie. Am 15. Juli 1964 legte ich die Vorprüfung für Lebensmittelchemiker ab, das Staatsexamen erhielt ich am 13. Mai 1966 und das Vordiplom für Chemiker am 30. Juni 1966. Seit dem 1. August 1966 bin ich als Doktorand am Institut für Angewandte Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter Herrn Professor Dr. O. D a n n tätig.

ooOoo

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
